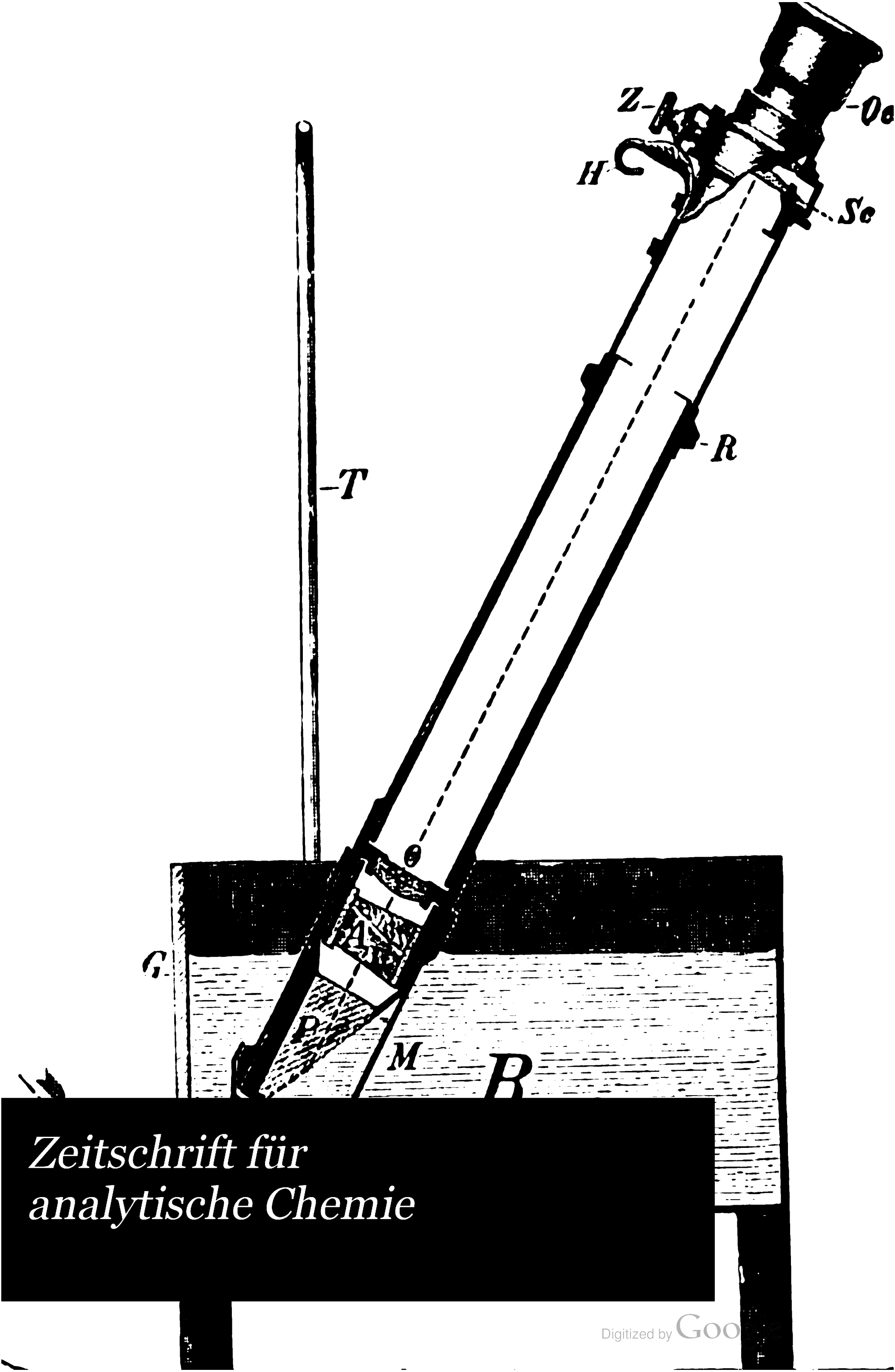
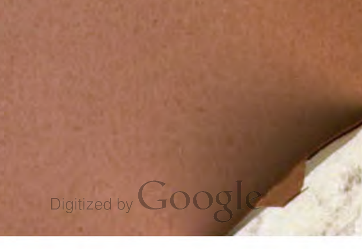
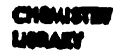
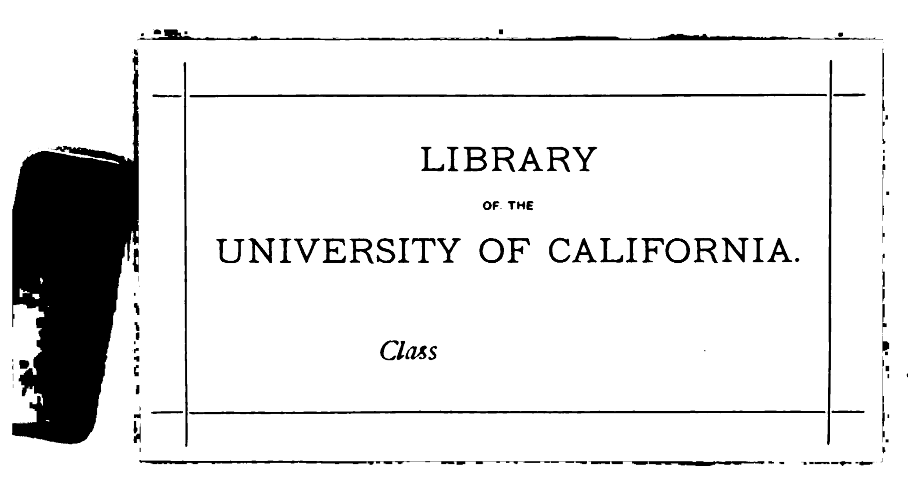


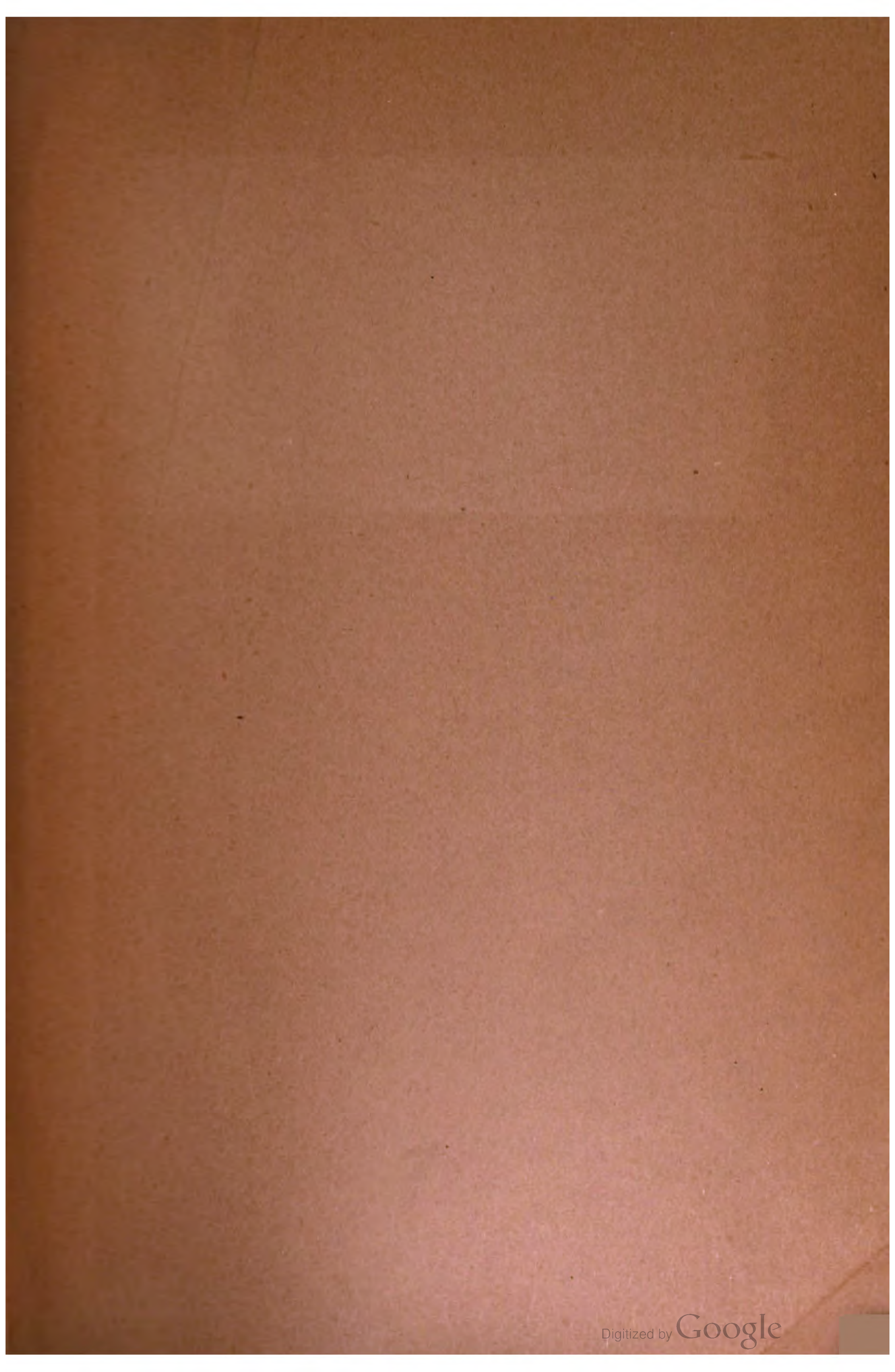
Zeitschrift für analytische Chemie











ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIREKTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRIKULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LAND-WIRTSCHAFTSKAMMER FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN,

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR, PROFESSOR.

DREIUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

ERSTES HEFT.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1904.

Inhalt des ersten Heftes.

Originalabhandlungen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIREKTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRIKULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN,

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

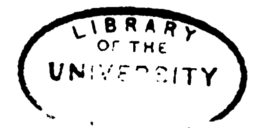
DREIUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND DREI LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1904.



Inhalts-Verzeichnis.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Seite

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche. Von R. Fresenius.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien. Von W. Schranz.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von H. Weber.

Seite

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden. Von H. Mühe.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von **K. Spiro.**

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von **A. Czapski.**

V. Atomgewichte der Elemente. Von A. Czapski.

Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen.

Von

G. v. Knorre.

Im Jahre 1901 habe ich eine neue Methode zur Manganbestimmung beschrieben [1]), welche auf der leichten Zersetzlichkeit des Manganpersulfats bei erhöhter Temperatur beruht. Fügt man zu der Lösung eines Manganosalzes Ammoniumpersulfat, so bleibt die Flüssigkeit bei Temperaturen von 10 bis 40° längere Zeit vollkommen klar; erhitzt man indessen zum Sieden, so erfolgt unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat alsbald Zersetzung des Manganpersulfats, entsprechend der Gleichung:

$$MnS_2O_8 + 3\,H_2O = MnO_2, H_2O + 2\,H_2SO_4.$$

Ist Persulfat im Überschuss zugesetzt, so fällt das Mangan bei Abwesenheit grösserer Mengen von Chloriden aus neutralen oder nicht zu sauren Lösungen quantitativ als Dioxydhydrat aus, wenn man die Flüssigkeit 3 bis 6 Minuten zum Sieden erhitzt.

Die Menge des ausgeschiedenen Mangandioxydhydrates lässt sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages in bekannter Weise auf mafsanalytischem Wege ermitteln, zum Beispiel durch Lösen des Superoxyds in einer gemessenen Menge von titrierter, überschüssiger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von Ferrosulfat, Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsäure und Zurücktitrieren des Überschusses mit Kaliumpermanganat. Noch bequemer ist es, bei der mafsanalytischen Bestimmung den Niederschlag nicht erst abzufiltrieren und auszuwaschen, sondern den Überschuss an Persulfat vor der Titration durch längeres Kochen der angesäuerten Lösung zu zerstören, darauf den Manganniederschlag direkt in der abgekühlten Flüssigkeit durch eine gemessene

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **14**, 1149 bis 1162 (1901).

Menge von Wasserstoffsuperoxyd zu lösen und den Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd durch Titration mit Chamäleonlösung zu ermitteln[1]).

Bei Anwesenheit fremder Metalle reisst der Manganniederschlag infolge seines säureartigen Charakters stets wägbare Mengen dieser Metalle mit nieder; insbesondere haften dem Niederschlage bei Gegenwart von Eisen immer erhebliche Mengen davon an.

Auf das Ergebnis der Titration übt indessen ein Gehalt des Superoxydniederschlages an fremden Metalloxyden keinen Einfluss aus, vorausgesetzt, dass nicht etwa Kobalt- und Bleisalze anwesend sind, die insofern störend einwirken, als Kobalt und Blei bei der Einwirkung von Persulfat ebenfalls unlösliche Superoxyde liefern, die mit dem Mangandioxydhydrate ausfallen und bei der Titration wie das Mangansuperoxyd auf Ferrosulfat, Oxalsäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydierend einwirken. Etwa vorhandenes Silber ist auch vor der Manganfällung zu entfernen, da bei Anwesenheit von Silber ein Teil des Mangans zu Übermangansäure oxydiert wird[2]), und ausserdem ein Teil des Silbers als Superoxyd in den Niederschlag geht.

Auf Grund meiner früheren, im Jahre 1901 ausgeführten Versuche[3]) gelangte ich zu dem Schlusse, dass die Abscheidung des Mangans durch Persulfat als Trennungsmethode nicht in Betracht käme, weil — wie bereits oben erwähnt — der Manganniederschlag bei Anwesenheit fremder Metalle stets Anteile derselben mit niederreisst.

Nun sind kürzlich Veröffentlichungen von M. Dittrich und K. Hassel erschienen[4]), denen zufolge sich Mangan von einer Reihe anderer Metalle durch Fällung mit Persulfat quantitativ trennen lässt, »ohne dass nur eine Spur der fremden Metalle mitgerissen wird«[5]).

---

[1]) Vergl. über die Einzelheiten Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 908 bis 910, (1903), Abschnitt III; a. a. O. S. 905 bis 911 ist die Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren speziell bei Anwesenheit von Eisen beschrieben.

[2]) Vergl. H. Marshall, Chem. News **83**, 76 (1901).

[3]) Zeitschrift. f. angew. Chemie **14**, 1154, 1161 (1901).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 3266, 4072; 1903, S. 284, 1423; ferner K. Hassel, Dissertation. Heidelberg 1903: „Quantitative Trennungen durch Persulfat in saurer Lösung."

[5]) Ber d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 3267, erster Absatz.

Nach den Angaben der Genannten soll sich das Mangan unter Innehaltung später zu erörternder Vorsichtsmafsregeln, insbesondere von Calcium, Magnesium, Zink, Kadmium, Nickel, Aluminium, Chrom und Kupfer quantitativ trennen lassen; dagegen erwies sich die Trennung des Mangans vom Quecksilber, Silber, Kobalt und Eisen nach Dittrich und Hassel als nicht durchführbar.

Schon nach dem Erscheinen der ersten Veröffentlichung von Dittrich und Hassel[1]), in welcher zunächst die Trennung des Mangans vom Magnesium, Zink und Aluminium beschrieben wird, hob ich hervor[2]), dass auf Grund meiner damaligen Erfahrungen scharfe Trennungen des Mangans von anderen Metallen durch Persulfat kaum durchführbar seien.

Nach den weiteren Veröffentlichungen von Dittrich und Hassel (a. a. O.) hielt ich es für geboten, unter genauer Innehaltung der von den Genannten beschriebenen Vorsichtsmafsregeln weitere eigene Versuche auszuführen, über welche im Folgenden berichtet werden soll. Über die zweckmässigste Art der Fällung, welche für die glatte Ausführbarkeit der Trennungen nach Dittrich und Hassel von Wichtigkeit und daher genau zu beachten ist, machen dieselben die folgenden Angaben[3]):

»Fügt man zu einer kochenden Lösung des Mangansalzes »Ammoniumpersulfat, wie es v. Knorre tut, so fällt das Mangan rasch »und vollständig in dunkelbraunen Flocken aus; doch schliessen diese, »wenn noch andere Metalle zugegen sind, davon ein, die sich nicht, »ohne dass auch gleichzeitig der Manganniederschlag angegriffen wird, »durch Auswaschen mit Säuren entfernen lassen. Für gewichtsanalytische Trennungen ist daher diese Fällungsart »nicht zu gebrauchen. . . . . Gibt man dagegen zu der »kalten Flüssigkeit die Lösung des überschwefelsauren Ammoniums »und erwärmt ganz allmählich auf dem Wasserbade, so entsteht meist »ein feinkörniger, tief schwarzer Niederschlag . . . . warme, verdünnte Salpetersäure greift ihn nicht an; erst kochend heisse, »5 procentige Säure vermochte minimale Spuren Mangan zu lösen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 3266.

[2]) Chemiker-Zeitung 27, 53, 54 (1903). Antwort von M. Dittrich, daselbst S. 196.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1903, S. 285.

»Diese letztere Fällungsart erwies sich für unsere Zwecke als die »sicherste und brauchbarste; wir haben sie bei den im Folgenden be- »schriebenen Trennungen angewendet und auch zum Beispiel bei Calcium »das Auswaschen mit 2 prozentiger, warmer Salpetersäure zur Entfernung »von Spuren eventuell mitgerissener Metalle benutzt.

»Auf diese Weise genügte stets eine einmalige Fällung, um »den Niederschlag völlig rein zu erhalten.«

Demgegenüber möchte ich zunächst betonen, dass aus keiner Stelle meiner früheren Arbeit aus dem Jahre 1901 hervorgeht, dass ich — wie es mir Dittrich und Hassel zuschreiben wollen — zu der vorher zum Kochen erhitzten Lösung des Mangansalzes Ammoniumpersulfat hinzufüge; stets setze ich vielmehr zur kalten Mangansalzlösung eine kalte Lösung von überschüssigem Ammoniumpersulfat und erhitze dann erst die zunächst vollkommen klare, kalte Flüssigkeit im Erlenmeyer-Kolben 3 bis 6 Minuten lang auf mehrfachem Drahtnetze zum Sieden. Dass ich in dieser Weise operiere, geht schon klar aus der Beschreibung der Grundlage meines Verfahrens hervor[1]):

»Fügt man in der Kälte zu der Lösung eines Manganoxydul- »salzes Ammoniumpersulfat, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, »erhitzt man indessen zum Sieden, so tritt Trübung ein und es scheidet »sich ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat aus; hat man einen »reichlichen Überschuss von Persulfat zugesetzt und einige Minuten zum »Sieden erhitzt, so fällt das Mangan quantitativ aus.«

Der ganze Unterschied in der Fällungsart besteht also darin, dass ich die kalte Flüssigkeit auf dem Drahtnetze über freier Flamme kurze Zeit zum Sieden erhitzte, Dittrich und Hassel dagegen zur Vornahme der Fällung längere Zeit (2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen[2]).

Wenn nun auch bei meinen früheren Versuchen (a. a. O. S. 1161) von dem Manganniederschlage stets erhebliche Anteile fremder Metalle (zum Beispiel Cu, Zn, Ni, Fe und so weiter) mit niedergerissen wurden, so war es ohne weiteres nicht als ausgeschlossen zu betrachten, dass bei genauer Innehaltung der von Dittrich und Hassel angegebenen Versuchsbedingungen (Verdünnung der Flüssigkeit auf 400 bis 500 *cc*, Zusatz von 3 *cc* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,38, Aus-

---

1) A. a. O. 1901, S. 1150.

2) Vergl. das Referat, Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 1096 (1902).

waschen des Manganniederschlages mit verdünnter, 2 prozentiger Salpetersäure) doch brauchbare Trennungen zu erzielen waren.

Versuchsanordnung.

Als Ausgangsmaterial diente eine Manganammoniumsulfat-Lösung von genau bekanntem Gehalt; je 50 *cc* derselben (abgemessen bei 15,5°) lieferten bei der Fällung mit Persulfat und Glühen des Niederschlags im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz:

a) 0,2602 *g* Mn_3O_4,
b) 0,2605 *g* Mn_3O_4,

also im Mittel 0,2603 *g* Mn_3O_4.

Genau entsprechend den Angaben von Dittrich und Hassel wurde bei der Mehrzahl der Versuche wie folgt operiert: in je 50 *cc* der kalten Mangansalzlösung wurde eine gewogene Menge der verschiedenen Metallsalze gelöst, darauf nach Zusatz von etwa 3,5 *g* Ammoniumpersulfat und 3 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,38) mit kaltem Wasser auf 400 *cc* verdünnt und 2 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Die Fällung erfolgte dabei in einem Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas; um eine ganz langsame Erwärmung zu bewirken, wurde das Wasserbad immer mit kaltem Wasser beschickt; vom Beginn des Siedens des Wassers an gerechnet dauerte dann die weitere Erwärmung noch 2 Stunden. Zum Auswaschen des Niederschlags diente anfänglich regelmäſsig 2 prozentige Salpetersäure, bis sich im Filtrate die zugesetzten Metalle nicht mehr nachweisen liessen, darauf erst reines Wasser.

Etwaige Abänderungen von dieser Ausführungsweise sind im Folgenden bei den betreffenden Einzelversuchen vermerkt.

1. Trennung von Mangan und Kupfer[1]).

Nach den Angaben von Dittrich und Hassel lassen sich bei der Abscheidung des Mangans durch Persulfat in schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von Kupfer in dem wieder aufgelösten Manganniederschlage regelmässig nicht unerhebliche Mengen Kupfer (1 bis 2 *mg*) durch Schwefelwasserstoff nachweisen. »Vollständig scharf verlief da-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1903, S. 1424, 1425; Hassel, Dissertation, S. 41—44.



»gegen die Trennung in schwach salpetersaurer Lösung, wenn »hierbei ausserdem noch der Manganniederschlag auf dem Filter erst »einige Male mit 2 prozentiger Salpetersäure und schliesslich mit »heissem Wasser gut ausgewaschen wurde; auf diese Weise liess sich »das Mangan vollständig kupferfrei erhalten, ohne dass dabei Mangan »in das Kupferfiltrat überging.«

Im Widerspruch hiermit steht allerdings die weitere Angabe, dass bei einigen Bestimmungen die Lösung des Manganniederschlages auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak doch eine schwache Blaufärbung zeigte.

Auf Grund meiner folgenden Versuche bin ich zu dem Schluss gelangt, dass es vollkommen ausgeschlossen ist, Mangan und Kupfer durch Persulfat auch nur einigermaſsen scharf trennen zu können.

a) In 50 *cc* der Manganlösung wurden 2 *g* chemisch reinen Kupfervitriols gelöst; weiter operiert wurde genau wie oben beschrieben. An Stelle der erforderlichen 0,2603 *g* Mn_3O_4 wurden 0,2781 *g* gefunden. Das unreine, kupferoxydhaltige Manganoxydoxydul wurde in einem Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Kupfersulfid durch Glühen im Platintiegel in Oxyd übergeführt[1]. Gefunden 0,0123 *g* CuO!

b) Um zu prüfen, ob die Art der Fällung wirklich einen so erheblichen Einfluss auf die Menge des mit niedergerissenen Metalloxyds ausübt, wurde bei diesem Versuche die auf nur 300 *cc* verdünnte, wiederum 2 *g* Kupfervitriol enthaltende Flüssigkeit in der von mir seit 1901 befolgten Weise im Erlenmeyer-Kolben 5 Minuten zum lebhaften Sieden erhitzt. Im übrigen wurde verfahren, wie oben beschrieben (das heisst Zusatz von 3 *cc* HNO_3 von 1,38 spezifischem Gewicht, Auswaschen mit 2 prozentiger Salpetersäure und so weiter). Der geglühte Manganniederschlag wog 0,2705 *g*, enthielt also weniger Kupferoxyd als der nach Dittrich und Hassel erhaltene!

Nach dem Lösen des Manganniederschlages in Salzsäure und Oxalsäure wurden darin durch Fällung mit Schwefelwasserstoff 0,0105 *g* CuO gefunden [unter a) 0,0123 *g*!]

---

[1] Bei kleineren Mengen von Kupfer erhält man auf diese Weise durchaus brauchbare Ergebnisse.

Im Aussehen und beim Filtrieren verhielt sich der Manganniederschlag genau wie der unter a) erhaltene.

c) Es sollte ermittelt werden, ob vielleicht durch Erhöhung der vor der Fällung zugesetzten Salpetersäuremenge ein kupferfreier Manganniederschlag zu erzielen war.

Bei diesem, zu anderer Zeit ausgeführten Versuche gelangte ausnahmsweise eine Lösung von Manganammoniumsulfat zur Verwendung, von welcher 50 *cc* 0,1683 *g* Mn_3O_4 entsprachen [1]).

In 50 *cc* dieser Lösung wurden 1,5828 *g* $CuSO_4 + 5\,H_2O$ sowie 3 *g* Persulfat gelöst, auf 200 *cc* [2]) verdünnt und so viel Salpetersäure von bekanntem Gehalt zugefügt, dass die Flüssigkeit 2 % freie HNO_3 enthielt.

Gefällt wurde durch 2 stündiges Erhitzen im Wasserbade, und das Auswaschen erfolgte anfänglich mit 2 prozentiger Salpetersäure, zum Schluss mit reinem Wasser.

Der geglühte Manganniederschlag wog 0,1760 *g* (statt 0,1683 *g*) und enthielt 5,3 *mg* CuO.

In keinem Falle war es also gelungen, eine auch nur annähernd brauchbare Trennung von Mangan und Kupfer zu erzielen! Über weitere Versuche, betreffend die Trennung dieser beiden Metalle, die aber ebenfalls zu negativen Ergebnissen führten, soll weiter unten berichtet werden.

2. Trennung von Mangan und Zink.

Dittrich und Hassel [3]) machen darüber die folgenden Angaben:

»Die Trennung des Mangans vom Zink bereitete anfänglich einige »Schwierigkeiten. Verfuhr man nämlich in gleicher Weise wie bei der »Trennung des Mangans vom Magnesium [4]), so erhielt man stets ein »geringes Plus beim Mangan und ein entsprechendes Minus beim Zink;

---

1) Gefunden durch Fällung mit Persulfat in je 50 *cc* 0,1685 *g* und 0,1682 *g*, im Mittel also 0,1683 *g* Mn_3O_4.

2) Bei der Trennung von Mangan und Kupfer geben Dittrich und Hassel nicht speziell an, dass eine Verdünnung auf 400 bis 500 *cc* erforderlich sei.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 3270; Hassel, Dissertation, S. 29—31.

4) Verdünnung auf 200 bis 250 *cc*, Zugabe von 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und Fällung mit 15 bis 20 *cc* 10 prozentiger Persulfatlösung.



»offenbar wurden vom Mangan geringe Mengen Zink mit niedergerissen. »Erst als die Flüssigkeit auf 400 bis 500 *cc* verdünnt wurde, stimmten »die erhaltenen Zahlen genau«[1]).

Bei dem von mir ausgeführten Versuche wurde unter Zusatz von 2 *g* Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7\,H_2O$) genau, wie es oben beschrieben ist, operiert.

Der Manganniederschlag wog 0,2627 *g* an Stelle von 0,2603 *g*. Derselbe wurde in Salzsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst, der Überschuss an H_2O_2 durch Kochen zerstört, die Flüssigkeit mit Ammoniak im geringen Überschuss versetzt, darauf mit Essigsäure stark angesäuert und das in Lösung befindliche Zink durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Nach zweitägigem Absitzen liess sich die kleine Menge des ausgeschiedenen Schwefelzinks gut filtrieren.

Gefunden 2,6 *mg* Zinkoxyd.

Eine scharfe Trennung von Mangan und Zink lässt sich also durch Persulfat auch nicht bewirken.

3. Trennung von Mangan und Kadmium.

Dittrich und Hassel[2]) berichten hierüber wie folgt:

»Die Trennung beider Metalle wird . . . . in circa 400 bis »500 *cc* Flüssigkeit unter Zugabe von 3 *cc* konzentrierter Salpetersäure »und circa 20 *cc* 10 prozentiger Ammoniumpersulfatlösung ausgeführt; »es empfiehlt sich ebenfalls, das Waschwasser anfänglich mit etwas »Salpetersäure anzusäuern, um die letzten Spuren Kadmium zu ent- »fernen.«

In seiner Dissertation macht K. Hassel noch die folgenden Bemerkungen (S. 29):

«Im Anschluss an die Trennungen des Mangans vom Magnesium »versuchte ich das Mangan von den in der Reihe des Magnesiums im »periodischen System stehenden, gleichfalls zweiwertigen Metallen, Zink, »Kadmium und Quecksilber, zu trennen.

»In dieser Reihe nimmt mit steigendem Atomgewichte die Neigung »der Metalle, dem Mangansuperoxyd anzuhaften, beträchtlich zu. In- »folgedessen wird eine vollkommene Trennung des Mangans von den

[1]) In der Dissertation wird S. 30 ausserdem noch eine Steigerung des Säurezusatzes als weitere Bedingung der Ausführbarkeit genannt.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1903, S. 1423, 1424; Hassel, Dissertation, S. 31—35.



»betreffenden Elementen etwas erschwert, oder — wie bei Quecksilber — ganz »unmöglich gemacht.«

Ferner sagt K. Hassel auf S. 32 seiner Dissertation:

»Führt man nun die Fällung unter gleichen Bedingungen wie bei »Mangan und Zink aus, so lässt sich im Niederschlag, sogar wenn das »Mangan aus 400 bis 500 *cc* Flüssigkeit abgeschieden wurde, beinahe »stets etwas Kadmium nachweisen.«

Allerdings sollen durch Zusatz von 3 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,38) und anfängliches Auswaschen mit 2 prozentiger Salpetersäure brauchbare Ergebnisse erhalten werden, immerhin geht aber doch aus den angeführten Bemerkungen Hassels hervor, dass eine scharfe Trennung von Mangan und Kadmium nicht leicht durchführbar ist.

Vom Verfasser wurde eine Trennung von Mangan und Kadmium unter Anwendung von 2 *g* Kadmiumsulfat ($3\,CdSO_4 + 8\,H_2O$) versucht, wobei von den in der Versuchsanordnung angegebenen Ausführungsbedingungen insofern abgewichen wurde, als diesmal das Erwärmen im Wasserbade nur 1 Stunde lang dauerte. Das 2 bis 3 stündige Erwärmen, wie es Dittrich und Hassel vorschreiben, erscheint vollkommen überflüssig, denn das Mangan war nach 1 Stunde quantitativ ausgefallen, und der Niederschlag liess sich ausgezeichnet filtrieren. Im übrigen waren aber der Vorschrift Dittrich und Hassel's entsprechend vor der Fällung 3 *cc* Salpetersäure (1,38 spezifisches Gewicht) zugefügt worden, und das Auswaschen erfolgte zunächst mit Salpetersäure (2 %), bis sich im Filtrat Kadmium durch Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen liess und so weiter.

Der geglühte Manganniederschlag wog 0,2633 *g* (an Stelle von 0,2603 *g*); in demselben waren also ursprünglich sicherlich **mehr** als 0,2633 — 0,2603 = 3 *mg* CdO enthalten gewesen, da beim Veraschen des Filters und Glühen des Niederschlags sich natürlich etwas Kadmium verflüchtigt hatte, was auch daran erkenntlich war, dass sich an dem Deckel des Platintiegels ein brauner, dünner Überzug von Kadmiumoxyd gebildet hatte.

In der Lösung des Manganniederschlags liess sich durch Schwefelwasserstoff deutlich Kadmium nachweisen.

Der angeführte Versuch zeigt, dass sich eine scharfe Trennung von Mangan und Kadmium durch Persulfat auch nicht bewirken lässt.

4. Trennung von Mangan und Nickel.

Nach den Angaben von Dittrich und Hassel[1]) soll der Manganniederschlag, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung mit Salpetersäure ansäuert und anfänglich zum Auswaschen 2 prozentige Salpetersäure verwendet, nickelfrei sein.

Auch in diesem Falle gelang es mir indessen nicht, bei Zusatz von 2 *g* Nickelammoniumsulfat eine scharfe Trennung zu bewirken. Die Erwärmung im Wasserbade dauerte, ebenso wie bei dem vorigen Versuche, betreffend die Trennung von Mangan und Kadmium, nur 1 Stunde. Auch jetzt war das Mangan quantitativ ausgeschieden, und der feinkörnige schwarze Niederschlag filtrierte ausgezeichnet. Verfahren wurde im übrigen genau, wie in der Versuchsanordnung beschrieben; ausgewaschen wurde anfänglich mit verdünnter Salpetersäure (2 %), bis das Filtrat auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak und einem Tropfen Schwefelammonium vollkommen klar blieb.

Der geglühte Manganniederschlag wog 0,2648 *g*, statt 0,2603 *g*; in demselben wurde der Gehalt an Nickeloxydul gewichtsanalytisch zu 4,2 *mg* NiO ermittelt.

5. Trennung von Mangan und Magnesium[2]).

Es erfolgte ein Zusatz von 2 *g* Bittersalz ($MgSO_4 + 7 H_2O$). Verfahren im übrigen genau wie in der Versuchsanordnung beschrieben. Diesmal wog der geglühte Manganniederschlag 0,2610 *g*, in ziemlicher Übereinstimmung mit den zu erwartenden 0,2603 *g* Mn_3O_4. Ein geringer, aber wägbarer Magnesiagehalt liess sich dennoch im Manganniederschlag nachweisen; derselbe wurde in Salzsäure unter Zusatz von Oxalsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, auf Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium 10 Minuten zum Sieden erhitzt, und das ausgeschiedene, dunkelgrüne Schwefelmangan abfiltriert; das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert, und nunmehr die Magnesia in bekannter Weise als Magnesium-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1903. S. 1425, 1426; Hassel, Dissertation, S. 45, 46.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 3269, 3270; Hassel, Dissertation, S. 27—29.

ammoniumphosphat gefällt. Nach 1tägigem Stehen hatten sich deutlich sichtbare Kryställchen von $MgNH_4PO_4 + 6 H_2O$ abgeschieden.

Gefunden 2,3 *mg* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,8 *mg* MgO.

Nachdem im Gegensatz zu den Angaben von Dittrich und Hassel in keinem Falle eine scharfe Trennung des Mangans von Kupfer, Zink, Kadmium, Nickel und Magnesium gelungen war, wurde endlich noch versucht, ob vielleicht durch Auswaschen des Manganniederschlags mit verdünnter, 2prozentiger kochender Salpetersäure[1]) und zum Schluss mit kochendem Wasser bessere Ergebnisse zu erzielen waren.

Da nach den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen das Kupfer vom Manganniederschlag in grösster Menge zurückgehalten wird, so erfolgten diese Schlussversuche unter Zusatz von je 2 *g* chemisch reinem Kupfervitriol.

Sofort nach Beendigung der Fällung wurde der Manganniederschlag noch heiss abfiltriert und mit verhältnismäfsig sehr grossen Mengen (circa $^1/_2$ *l*) kochender, 2prozentiger Salpetersäure ausgewaschen.

a) Verfahren im übrigen genau wie in der Versuchsanordnung beschrieben.

Der geglühte Manganniederschlag wog 0,2655 *g* (an Stelle von 0,2603 *g*) und enthielt 4,6 *mg* CuO.

b) Verdünnt auf nur circa 300 *cc* und gefällt durch 6 Minuten langes Kochen auf dem Drahtnetze.

Der Manganniederschlag wog 0,2702 *g* (statt 0,2603 *g*) und enthielt 9,0 *mg* CuO.

Es war also wiederum nicht gelungen, kupferfreie Manganniederschläge zu erhalten.

In wie hohem Grade übrigens das Mangandioxydhydrat die Eigenschaft besitzt, Metalloxyde mit niederzureissen, geht auch aus Arbeiten von H. Baubigny[2]) hervor. Sind in der Flüssigkeit bei der Fällung von Mangan durch Ammoniumpersulfat Alkalisalze zugegen, so enthält der Manganniederschlag nach Baubigny stets (selbst in saurer Flüssigkeit)

---

[1]) Nach den Versuchen von K. Hassel (Dissertation, S. 17, 18) ist heisse, 2prozentige Salpetersäure ohne Einwirkung auf den Manganniederschlag.

[2]) Comptes rendus **135**, 965 bis 967 und 1110 bis 1113 (1902).

Alkali (kein Alkalisulfat). Das Alkali lässt sich nach Baubigny durch Auswaschen des Manganniederschlages mit einer kalten Ammoniumnitratlösung entfernen; diese Reinigungsmethode ist aber nur bei den Alkalien anwendbar und versagt nach Baubigny bei anderen Metalloxyden. Auch macht schon Baubigny im Hinblick auf die Angaben von Dittrich und Hassel darauf aufmerksam, dass die Fällung im siedenden Wasserbade in 20 bis 25 Minuten vollendet ist, und daher ein längeres Erhitzen unnötig erscheint.

Bei keinem einzigen der beschriebenen Versuche war es dem Verfasser gelungen, eine scharfe Trennung des Mangans von anderen Metallen zu erzielen; ich bin daher nicht in der Lage, die Angaben von Dittrich und Hassel bestätigen zu können [1]) und muss vielmehr genau auf dem schon 1901 ausgesprochenen Standpunkt verharren, dass nämlich die Abscheidung durch Persulfat für gewichtsanalytische Trennungen des Mangans von anderen Elementen nicht in Betracht kommt.

Wie aber schon 1901 von dem Verfasser betont worden ist, kann es unter gewissen Umständen bei der Ausführung von Gewichtsanalysen insofern doch von Wert sein, das Mangan durch Persulfat abzuscheiden, als es dadurch jedenfalls ermöglicht wird, das Mangan von der Hauptmenge der übrigen, gleichzeitig anwesenden Metalle zu trennen; mitunter dürfte sich dann in der Lösung des abgeschiedenen Manganniederschlages die weitere Trennung nach bekannten Trennungsmethoden leichter gestalten, als wenn das Mangan in der ursprünglichen Lösung noch mit sehr grossen Mengen anderer Metalle gemischt ist.

In der Tat verfährt M. Dittrich [2]) entsprechend diesem Vorschlage bei der Manganbestimmung in Gesteinen.

Nur in einem Falle gelingt es, eine glatte und scharfe Trennung des Mangans von einem anderen Element durch Fällung mit Persulfat zu bewirken, nämlich bei der Trennung von Mangan und Chrom. Erhitzt man eine Lösung von Chromalaun und Mangansulfat mit überschüssigem Persulfat zum Sieden, so wird das Chromoxyd vollständig zu

---

[1]) Die Trennung des Mangans vom Aluminium und Calcium wurde nicht weiter probiert.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 4072.

Chromsäure oxydiert, während Mangan quantitativ als Superoxyd ausfällt.

Das hierauf beruhende Trennungsverfahren von Chrom und Mangan ist aber nicht von Dittrich und Hassel[1]), sondern, wie ich schon früher angegeben[2]), zuerst von M. Salinger beobachtet worden, der auf meine Veranlassung seiner Zeit eine Arbeit »Zur Kenntnis der Manganite« ausgeführt hat[3]).

Bei der Trennung von Mangan und Chrom genügt schon einfaches Auswaschen des Manganniederschlags mit kaltem Wasser, um alles Chrom aus dem Niederschlage zu entfernen und in das Filtrat überzuführen. Dass in diesem Falle eine Trennung möglich ist, liegt auf der Hand; der Manganniederschlag kann infolge seines säureartigen Charakters wohl basische Metalloxyde, nicht aber die aus dem Chromoxyd entstehende Chromsäure zurückhalten.

Dass sich Chrom und Mangan durch Persulfat scharf und glatt trennen lassen, ergibt sich nicht nur aus den von M. Salinger (l. c.) und K. Hassel (l. c.) ausgeführten Beleganalysen, sondern auch aus den folgenden, in der Zwischenzeit vom Verfasser ausgeführten Bestimmungen.

In 50 *cc* einer Chromalaunlösung wurde der Gehalt an Chromoxyd durch Fällung mit Ammoniak und Wegkochen des Überschusses an NH_3 zu 0,2772 *g* Cr_2O_3 ermittelt (die Fällung erfolgte in einer Platinschale). Darauf wurden 3,1020 *g* chemisch reines Manganammoniumsulfat $[MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O]$ in etwa 100 *cc* Wasser gelöst, dazu 50 *cc* der obigen Chromalaunlösung, sowie 100 *cc* Persulfatlösung (enthaltend etwa 6 *g* $(NH_4)_2S_2O_8$), gefügt und 6 Minuten lang im Kolben zum Sieden erhitzt.

Gefunden wurden **0,6058** *g* $\mathbf{Mn_3O_4}$, in guter Übereinstimmung mit den aus dem Gewicht des Mangansalzes berechneten **0,6055** *g* $\mathbf{Mn_3O_4}$.

Die Chromsäure im Filtrat vom Manganniederschlag wurde durch Erwärmen mit Salzsäure und Alkohol reduziert, und das Chrom darauf durch Ammoniak gefällt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1903, S. 288, 289; Hassel, Dissertation, S. 38—41.

[2]) Chemiker-Zeitung **27**, 53, 54 (1903).

[3]) M. Salinger, Dissertation, Berlin 1902; Zeitschr. f. anorgan. Chemie **33**, 343, 344 (1903).



Gefunden: **0,2774** *g* Cr_2O_3, an Stelle der angewandten 0,2772 *g* Cr_2O_3.

Nach meinem Erachten ist von den bisher bekannten Methoden zur Trennung von Mangan und Chrom die soeben beschriebene die bequemste und genaueste.

Charlottenburg, im September 1903.

Die Bestimmung der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubstanzen.

Von

H. Neubauer.

(Mitteilung aus der agrikulturchemischen Versuchsstation Breslau.)

Die Absonderung und Bestimmung der Alkalien gehört zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie, besonders wenn die Ermittelung des Natriums neben der des Kaliums verlangt wird. An agrikulturchemischen Versuchsstationen handelt es sich häufig um die Bestimmung des Natriums und Kaliums in Pflanzensubstanzen (Ernteprodukten), und deshalb soll in der folgenden Abhandlung namentlich auf diesen besonderen Fall Bezug genommen werden. Bei der Analyse anderer Substanzen sind meist nur einfache, naheliegende Änderungen nötig.

Die bisher fast allgemein übliche Bestimmungsweise der Alkalien in Pflanzensubstanzen ist ausführlich beschrieben in Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse [1]). Der Gang ist, kurz skizziert, folgender: Aus der schwach salzsauren Lösung der Asche wird die Schwefelsäure durch Baryumchlorid ausgefällt, etwas Eisenchlorid zur Bindung der Phosphorsäure, sodann Calciumhydroxyd im Überschuss zugesetzt und filtriert. Im Filtrat werden Calcium und Baryum durch Ammoniak und Ammonkarbonat gefällt. Das Filtrat wird eingedampft und weiter vorsichtig zur völligen Verjagung der Ammonsalze erhitzt. Die wässerige Lösung des Rückstands wird nach Zusatz von etwas Salzsäure nochmals eingedampft, der Rückstand bis fast zum Glühen erhitzt und gewogen. Man erhält so die Summe von Natriumchlorid und Kaliumchlorid und findet den auf jeden der beiden Posten entfallenden Anteil durch Bestimmung des Kaliums mittels Platinchlorids.

---

1) 6. Aufl., II. Bd., S. 647.

Die Schwächen dieses Verfahrens sind Jedem bekannt, der häufig Alkalienbestimmungen mit einigermafsen hohen Anforderungen an Genauigkeit auszuführen hat, und der Wunsch, für die zahlreichen Alkalienbestimmungen in Ernteprodukten ein möglichst einfaches und doch zuverlässiges Verfahren zu finden, hat mich zu den im Folgenden beschriebenen Beobachtungen und Versuchen veranlasst, die zwar zu keiner neuen Methode führten, aber eine Anzahl von Fehlerquellen erkennen und die umständliche Alkalienbestimmung zu einem verhältnismäfsig einfachen Arbeitsgang zusammenziehen lehrten.

Dass die Veraschung viele Nachteile hat, ist allgemein bekannt. Namentlich möchte ich daran erinnern, dass bei der Veraschung in offenen Schalen nicht selten Verluste an Alkalien kaum zu vermeiden sind. Besonders bei Stroh lieferte mir auch die vorsichtigst geleitete Veraschung merklich zu niedrige Ergebnisse, wahrscheinlich weil bei dem lebhaften Erglühen des Strohes kleine Anteile der Alkalien zu Metallen reduziert und in diesem Zustand verflüchtigt werden. Durch Verwendung eines der neuerdings empfohlenen Veraschungsapparate liesse sich diese Fehlerquelle allerdings verstopfen, aber welches Laboratorium kann sich die Anschaffung der erforderlichen grösseren Anzahl dieser teueren Platinapparate für Serienanalysen leisten, ganz abgesehen von der Umständlichkeit ihrer Handhabung! Ich möchte hier auf die Veraschung nicht näher eingehen, da ich, sobald es meine Zeit erlaubt, ausführliche Untersuchungen darüber anstellen will, ob nicht die Zerstörung der organischen Substanz auf dem nassen Wege durch Salpetersäure und Schwefelsäure, die schon von verschiedenen Chemikern[1]) zur Bestimmung einzelner Bestandteile empfohlen worden ist, für die Analyse fast aller anorganischen Elemente in Pflanzensubstanzen so grosse Vorteile bietet, dass sie geeignet ist, die Veraschungsmethode zu verdrängen. Zur Alkalienbestimmung kann ich jetzt schon den Aufschluss mit Salpetersäure und Schwefelsäure in der unten näher beschriebenen Ausführung auf das beste empfehlen.

Die oben angegebene Alkalienbestimmungsmethode fordert die Umwandlung der Sulfate in Chloride, die meist mit Baryumchlorid ausgeführt wird. Die Verwendung des Baryumchlorids hat aber wieder mehrere Unannehmlichkeiten zur Folge. Das ausfallende Baryumsulfat hat die Neigung, beachtenswerthe Mengen von Alkalisalzen, namentlich

[1]) Siehe namentlich Neumann, Zeitschrift f. physiol. Chemie **37**, 115.

von Kalium mit nieder zu reissen. Man hat deshalb schon wiederholt vorgeschlagen, die Entfernung der Schwefelsäureionen durch Fällung mit einem Bleisalz zu bewirken und den Überschuss desselben dann mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Dieses Verfahren findet aber wegen seiner Umständlichkeit wenig Anklang. Eine sehr unangenehme Eigenschaft des Baryums ist nun auch, dass seine Fällung durch Ammonkarbonat bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkalien und Ammonsalzen nur unvollkommen gelingt. Man ist deshalb gezwungen, die Operationen des Fällens, Filtrierens, Eindampfens und Erhitzens wiederholt vorzunehmen, bis das Gewicht des Rückstands sich nicht mehr ändert. Das Ziel, die letzten Reste des Baryums und auch des Magnesiums zu entfernen, wird aber überhaupt nicht vollständig erreicht, und, da sich das Magnesiumchlorid beim Erhitzen teilweise in basische Verbindungen umwandelt, bliebe man selbst nach einer Bestimmung von Baryum und Magnesium in den gewogenen unreinen Alkalichloriden immer noch im Zweifel, welches Gewicht auf die Magnesiumverbindung zu rechnen ist.

Da Flüssigkeiten, namentlich alkalisch reagierende, bei längerem Stehen in Glasgefässen leicht Alkalien aus diesen aufnehmen, ist es eine unabweisbare Forderung bei der Alkalienbestimmung, die Reagenslösungen immer erst kurz vor ihrer Verwendung aus reinem, in fester Form aufbewahrtem Material herzustellen. Es macht sich deshalb die schwere Löslichkeit des Ammoniumkarbonats unangenehm geltend, dessen Benutzung im Gang der Alkalienbestimmung zur Entfernung des Baryums sich nicht umgehen lässt. Das Ammoniumkarbonat hat ferner die Eigenschaft, sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen, und der zur Fällung des Calciums und Baryums notwendige Überschuss verursacht deshalb beim Eindampfen der Alkalienlösung eine Kohlensäureentwickelung und damit die Gefahr von Verlusten durch Verspritzen.

Alle die geschilderten Übelstände und Fehlerquellen sind dadurch im letzten Grunde verursacht, dass man die Alkalien in Form ihrer Chloride isolieren muss, weil sie sich nur in diesem Zustand unmittelbar zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid nach der bekannten, von R. Fresenius beschriebenen Methode[1]) eignen. Im Gegensatz zu dieser ist die von Finkener angegebene Methode der Bestimmung

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I. Bd., S 217.

des Kaliums durch Wägung des als Kaliumplatinchlorid abgeschiedenen Platins nicht auf die Chloride beschränkt, sondern ebenso an den Sulfaten ausführbar. Die guten Erfahrungen, die ich im Laufe mehrerer Jahre mit der von mir modifizierten Finkenerschen Methode[1]) gemacht habe, veranlassten mich nun, auch bei der Bestimmung der Gesamtalkalien zu versuchen, ob nicht die Isolierung und Wägung derselben als Sulfate mit der üblichen Methode in Wettbewerb treten kann. Seit der allgemeinen Einführung der herrlichen Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung findet die Zerstörung organischer Substanzen mit Schwefelsäure immer mehr Verbreitung in der analytischen Praxis, und schon deshalb schien es mir wünschenswert, Untersuchungen darüber anzustellen, ob man in der schwefelsauren Lösung auch die Alkalien bestimmen kann, ohne zum Baryum mit seinem Gefolge von Unannehmlichkeiten greifen zu müssen.

Die Bestimmung der Alkalien als Sulfate würde noch zwei weitere Vorteile bieten: erstens sind die Sulfate weit schwerer flüchtig als die Chloride, und die sorgsame Regulierung der Erhitzung würde nicht mehr nötig sein, und zweitens können bei der üblichen Chloridmethode durch das oftmals wiederholte Abdampfen und Erhitzen aus dem schwefelhaltigen Leuchtgas, auf das der Analytiker ja meist angewiesen ist, doch schliesslich merkliche Mengen von Schwefelsäure in die Salzmasse gelangen und die Zuverlässigkeit des Ergebnisses trüben. Ich habe namentlich bei Benutzung des Hamburger, aber auch des Breslauer Leuchtgases mit Sulfat verunreinigte Alkalichloride erhalten, trotz wiederholtem Erhitzen bei Gegenwart von Ammoniumchlorid.

In einem Punkte steht die Sulfatmethode der Chloridmethode nach: die bequeme Chlorreaktion versagt als Kontrolle über das Auswaschen, und es muss das Verdampfen von ein paar Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech (Tiegeldeckel) herangezogen werden. Aber auch daran gewöhnt man sich sehr bald, zumal einerseits die Waschflüssigkeiten, also namentlich das Wasser, in der Tat ohne jede Spur von Rückstand verdampfen müssen, wenn sie überhaupt brauchbar sein sollen, und andererseits die auszuwaschenden Niederschläge, Calciumoxalat und Kieselsäure, einen so hohen Grad von Unlöslichkeit besitzen, dass die Rückstandsprobe hier ein durchaus eindeutiges Ergebnis liefert, und die kleinen auch nach lange fortgesetztem Waschen sich beharrlich immer

---

[1]) Diese Zeitschrift 39, 481.

wieder zeigenden Rändchen, die häufig das Verfahren unsicher und unbeliebt machen, nicht auftreten können.

Es ist nun im einzelnen zu prüfen, welche Fehlerquellen sich bei der Bestimmung der Alkalien als Sulfate etwa vorfinden. Um dieselben näher ins Auge fassen zu können, ist es nötig, den später noch ausführlich zu beschreibenden Analysengang in den wesentlichen Umrissen kurz zu skizzieren:

Es liegt vor das Produkt des Aufschlusses einer Pflanzensubstanz mit Schwefelsäure. Die Hauptmenge des Schwefelsäureüberschusses und etwa vorhandene Ammonsalze werden durch Erhitzen und schwaches Glühen entfernt. Die dabei gesinterte Substanz wird durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure wieder in Lösung gebracht und nun Kalkmilch im Überschuss zugesetzt. Von dem Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit Ammonoxalat behandelt. Das Filtrat vom Calciumoxalat wird eingedampft und geglüht, wenn nötig, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure. Die Bisulfate der Alkalien werden durch Glühen mit etwas festem Ammonkarbonat in normale Sulfate übergeführt und nun die Summe von Kalium- und Natriumsulfat gewogen. In dem Gemisch wird schliesslich noch das Kalium mittels Platinchlorids bestimmt und das Natrium aus der Differenz berechnet.

Die nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure zurückbleibende Salzmasse muss mit etwas Salzsäure in Lösung gebracht werden, da beim Digerieren mit Wasser allein wesentliche Mengen von Alkalien ungelöst bleiben, namentlich bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Sehr wichtig erschien es mir, durch Versuche festzustellen, ob bei der Fällung mit Kalkmilch nicht Anteile der Alkalien und namentlich des nicht besonders leicht löslichen Kaliumsulfats mit niedergerissen werden. Mit dieser Möglichkeit muss deshalb gerechnet werden, weil die Sulfate mehr Neigung zur Bildung schwer löslicher Doppelverbindungen haben als die Chloride.

Da neben Calciumhydroxyd auch einige andere Fällungsmittel unter besonderen Verhältnissen angewandt werden können und auch angewandt werden, und zwar namentlich Ammoniumkarbonat, Calciumkarbonat und, wenn es sich nur um Kaliumbestimmungen handelt, auch Natriumkarbonat, so dehnte ich meine Untersuchungen auch auf diese Reagentien aus.

Je 25 *cc* einer Kaliumsulfatlösung lieferten bei der Analyse 0,2287 *g* Pt, entsprechend 0,1100 *g* K_2O. Diese Menge wurde in ein 125 *cc*-Kölbchen gebracht und mit einer 0,2 *g* Eisenoxyd entsprechenden

Menge Eisenchlorid, einer 0,1 *g* Phosphorsäureanhydrid entsprechenden Menge Natriumphosphat und 0,2 *g* Calciumchlorid versetzt. Die Lösung wurde so weit verdünnt, bis das Kölbchen zu circa $^3/_4$ gefüllt war, nun zu der erhitzten Flüssigkeit je eines der oben genannten Reagentien im Überschuss zugefügt, nach beendeter Fällung abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und filtriert. In 100 *cc* Filtrat wurde das Kalium bestimmt und durch Multiplikation mit $^{10}/_8$ auf das Ganze umgerechnet.

Statt 0,2287 *g* Pt, entsprechend 0,1100 *g* K_2O wurde erhalten:

Fällungsmittel	Pt entspr. K_2O		Verlust bei der Analyse Pt entspr. K_2O	
	g	*g*	*g*	*g*
Ammonkarbonat	0,2239	0.1075	0,0051	0,0025
Natriumkarbonat . . .	0,2209	0,1061	0,0081	0,0039
Calciumkarbonat . . .	0,2215	0,1064	0,0075	0.0036
Calciumkarbonat u. Calciumhydroxyd	0.2283	0.1097	0,0007	0,0003
Calciumhydroxyd	0,2290	0,1101	(0,0003 zu viel)	(0,0001 zu viel)

Dieselben Versuche wurden mit Kaliumchlorid und mit einer Superphosphatlösung unter Zusatz von Kaliumchlorid und Eisenchlorid mit demselben Ergebnis wiederholt, und es ist deshalb unnötig, alle Resultate zahlenmäfsig aufzuführen. Die Ziffern schwanken zwar etwas, aber immer ist bei der Fällung von Eisenphosphat, mag dieselbe nun durch Ammon-, Natrium- oder Calciumkarbonat bewirkt worden sein, ein sehr merklicher Anteil des Kaliums mit in den Niederschlag übergegangen. Ich habe die Versuche sehr oft wiederholt, habe auch namentlich bei Verwendung von Calciumkarbonat, von dem ich immer noch hoffte, dass es sich bei Kaliumbestimmungen brauchbar erweisen würde, alle nur erdenklichen Abänderungen in der Fällungsart geprüft und immer zu wenig gefunden. Nur das Calciumhydroxyd hat sich als einwandsfreies Fällungsmittel bewährt. Bei seiner Anwendung ist selbst unter den hier absichtlich gewählten extremen Verhältnissen, bei gleichzeitiger Gegenwart grosser Mengen von Eisenphosphat und von Kaliumsalz, kein Niederreissen des letzteren eingetreten.

Auch sonst besitzt das Calciumhydroxyd eine Reihe hier besonders wertvoller Eigenschaften: Die für jede Analyse nötigen geringen Mengen

lassen sich leicht aus dem in fester Form unverändert aufzubewahrenden Calciumkarbonat herstellen. Von Alkalien völlig freies Calciumkarbonat kann man ohne Schwierigkeit aus dem an sich schon sehr reinen Handelspräparat durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser erhalten. Das Calciumhydroxyd fällt Eisen, Chrom, abweichend von Baryumhydroxyd auch Aluminium, vollständig und unter den bei der Alkalienbestimmung gegebenen Verhältnissen, also namentlich bei Abwesenheit von Ammonsalzen, auch alle Phosphorsäure, wie ich mich oft überzeugt habe. Der zum letzteren Zwecke bisher geforderte Zusatz von Eisensalz ist also unnötig. Darüber, wie weit auch das Magnesium ausgefällt wird, soll sogleich noch ausführlich berichtet werden. Die ausser Calciumhydroxyd geprüften Fällungsmittel lieferten sämtlich aber auch nur dann richtige Ergebnisse, wenn entweder Eisen oder Phosphorsäure fehlte. Das vielfach übliche Verfahren, Bodenauszüge und Lösungen von Kalisuperphosphaten zur Kaliumbestimmung unter Umgehung der Calciumhydroxydfällung direkt mit Ammonkarbonat zu behandeln, kann nur deshalb keine grossen Fehler bedingen, weil im einen Falle nur wenig Phosphorsäure, im anderen nur wenig Eisen vorhanden ist. Es kann bei Gegenwart grosser Mengen von Eisen und Phosphorsäure sehr wohl zweckmäſsig sein, zunächst die Hauptmenge dieser Stoffe mit einer flüchtigen Base, also mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat zu entfernen, dann ist es aber für genaue Bestimmungen grösserer Kaliummengen erforderlich, den ausgewaschenen Niederschlag wieder zu lösen und die Fällung in der nun kaliumarmen Lösung zu wiederholen.

Der grösste Stein des Anstosses auf dem Wege zur Alkalienbestimmung sind von jeher die Schwierigkeiten bei der Entfernung des Magnesiums gewesen, und es existieren die verschiedensten Vorschläge zur Erreichung dieses Zieles. Die Fällung mittels Ammonphosphats bedeutet wegen des Zubringens von Phosphorsäure und Ammonsalz einen solchen Umweg, dass meist nur die Abscheidung als Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumoxyd in Betracht gezogen wird. Bekanntlich gelingt dieselbe nicht vollständig, da sich Magnesiumoxyd in wässerigen Flüssigkeiten etwas löst. Um trotzdem genaue Resultate zu erhalten, müsste man entweder eine bequeme Methode ausfindig machen, das Magnesiumsalz in den gewogenen Alkalien zu bestimmen, oder es müsste die kleine, nicht abzuscheidende Menge konstant, wenigstens eine bekannte Funktion leicht innezuhaltender Bedingungen, sein, damit sie sich in einfacher Weise berechnen liesse. Wie schon oben erwähnt, fehlt bei

der Chloridmethode die allererste Grundlage für eine exakte Bestimmung des Gewichtes der bei den gewogenen Alkalichloriden verbliebenen Magnesiumverbindung, weil im Magnesiumchlorid beim Erhitzen ein fortschreitender Austausch des Chlors gegen Sauerstoff stattfindet. Da sich $MgCl_2$ zu MgO wie 95 zu 40 verhält, kann die dadurch hervorgerufene Unsicherheit immerhin störend werden. Dieselbe fällt aber bei der Sulfatmethode wegen der Beständigkeit des Magnesiumsulfats weg.

Am einfachsten würde es sein, wenn sich die bei den Alkalien verbliebene Magnesiumsalzmenge berechnen liesse, allerdings brauchte man als Grundlage eine genaue Kenntnis der Löslichkeit des Magnesiums, unter den bei der Alkalienbestimmung obwaltenden Verhältnissen. Leider existieren über diesen höchst wichtigen Punkt die widersprechendsten Angaben. Nach R. Fresenius lösen 84,82 *g* kalten wie heissen Wassers 0,00155 *g* MgO [1]). Es würden also in 100 *cc* reinem Wasser 0,00183 *g* MgO, entsprechend 0,0055 *g* $MgSO_4$ gelöst bleiben, eine gewiss nicht zu vernachlässigende Menge. Nach Bineau [2]) sollen 100 *cc* Wasser nur 0,0005 bis 0,0010 *g* und nach neuen Versuchen von Dupré jun. und Bialas [3]) nur 0,00058 *g* MgO lösen. Die Unsicherheit wird aber besonders dadurch gross, dass durch die Gegenwart von Alkalichloriden und Sulfaten die Löslichkeit beträchtlich erhöht werden soll. Diese letzteren Angaben gründen sich meines Wissens nur auf die höchst dürftigen, gar nicht quantitativ durchgeführten Versuche Waringtons [4]).

Es blieb mir also nichts anderes übrig, als selbst Versuche anzustellen. Da ich das Calciumhydroxyd als vorzügliches Fällungsmittel im Gange der Alkalienbestimmung kennen gelernt hatte, musste mich namentlich dessen Verhalten zu Magnesiumsalz interessieren, und zwar lag es nahe, die Fällbarkeit des Magnesiums durch Calciumhydroxydlösungen verschiedener Konzentration zu prüfen. Die Lösung dieser Aufgabe bot ganz besondere Schwierigkeiten. Der am nächsten liegende Weg ist wohl der, die Fällung mit Kalk wie bei der Alkalienbestimmung auszuführen und das Magnesium im Filtrat gewichtsanalytisch zu ermitteln. Dieses Verfahren verwarf ich zunächst, weil es mir zu umständlich und wenig zuverlässig erschien. Denn vor der Magnesium-

[1]) Anleitung zur quantit. chem. Analyse, 6. Aufl., 2. Bd., S. 806.
[2]) Comptes rendus **41**, 509.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 54 (1903).
[4]) Journal f. prakt. Chemie **94**, 501.

fällung muss erst das Calcium entfernt werden, und man hat schliesslich nur ein paar Milligramme, oder gar bloss Dezimilligramme Magnesium abzuscheiden und zur Wägung zu bringen. Die Ausfällung sehr geringer Mengen von Magnesiumammoniumphosphat erfolgt bekanntlich sehr langsam, und kleine Verunreinigungen der Lösung, namentlich mit Eisen und Silicium, können verhältnismäfsig grofse Fehler verursachen.

Ein zweiter Weg ist der, zu einer klaren Calciumhydroxydlösung gemessene Mengen von Magnesiumsalz bis zur beginnenden Trübung zuzusetzen. Die praktische Ausführung ist aber auch hier keineswegs einfach und sicher zum Ziele führend. Es ist schwer, bei Luftzutritt ein völlig klares Kalkwasser zu erhalten, und ist dies auch gelungen, so zeigt sich nach längerem Stehen, selbst in dicht verschlossenen Gefässen, eine wenn auch geringe Ausscheidung von Calciumkarbonat. Bei der geringen Löslichkeit desselben stellt eben jedes Kalkwasser eine gesättigte Calciumkarbonatlösung dar, aus der bei längerem Stehen leicht noch etwas auskrystallisiert. Zur Beseitigung der eben genannten Schwierigkeiten liess ich längere Zeit vor dem Filtrieren stehen und filtrierte unter Benutzung eines besonderen Apparats bei vollkommenem Ausschluss der Luftkohlensäure 100 *cc* in ein Kölbchen von nur wenig grösserem Fassungsraum, brachte ein kleines, unten verschlossenes und oben offenes Glasröhrchen mit der zu prüfenden Magnesiumsulfatlösung hinein, verschloss sofort und stellte das Kölbchen zur Vorsicht noch über Natronlauge. Das kleine Röhrchen wurde in der Kalklösung schwebend erhalten, so dass sich die Flüssigkeiten zunächst nicht mischten und ich mich überzeugen konnte, dass die Kalklösung dauernd klar blieb. Dann erst schwenkte ich um und beobachtete, ob eine andauernde Trübung eintrat. Aber auch diese umständliche Versuchsanstellung liess immer noch Raum für verschiedene Bedenken und Zweifel übrig. Beim ersten Umschütteln entstand in dem verhältnismäfsig engen Röhrchen zunächst immer ein kräftiger, flockiger Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, der nur durch längeres Schütteln gleichmäfsig verteilt und dem lösenden Einfluss der ganzen Flüssigkeitsmenge ausgesetzt werden konnte. Ferner bildet das Magnesiumhydroxyd bei Gegenwart von Alkalisalzen durchscheinende Flocken, die sich bei hinreichender Verdünnung so gleichmäfsig verteilen und so lange schwebend erhalten, dass es ausserordentlich schwer fällt zu entscheiden, ob die Flüssigkeit klar ist oder nicht. Ich gewann jedenfalls die Überzeugung, dass man kaum die ersten Dezimilligramme Nieder-

schlag sieht, sondern dass immer erst etwas mehr vorhanden sein muss, ehe das Urteil nach dem Augenschein bestimmt ausfallen kann.

Unter diesen Umständen entschloss ich mich doch, den Hauptwert auf die zunächst verworfene gewichtsanalytische Bestimmung des in Lösung gebliebenen Magnesiums zu legen und verfuhr dabei folgendermaſsen:

Eine ausreichende Menge von Calciumkarbonat wurde durch Glühen in Calciumoxyd verwandelt, gelöscht und der Kalkbrei in ein 250 *cc* fassendes Kölbchen gespült, worin sich eine Lösung von wenig Magnesiumsulfat und von Alkalisalzen verschiedener Konzentration befand. Es wurde zur Marke aufgefüllt und nach halbstündigem Stehen 200 *cc* schnell abfiltriert. Nachdem titrierte Salzsäure bis zur Neutralität zugegeben war, wurde die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt, etwas Ammonchlorid und ein geringer Überschuss von Oxalsäure zugesetzt, mit Ammoniak wieder neutralisiert und zur Abscheidung des Calciums mehrere Stunden stehen gelassen. Das Filtrat davon wurde etwas eingeengt, mit Ammoniak und Natriumphosphat gefällt und unter häufigem Umrühren bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Von einer zweimaligen Fällung des Kalkes wurde Abstand genommen, auch wurden die Ammonsalze vor der Magnesiumfällung nicht entfernt, da sie nach meinen Beobachtungen [1]) nicht störend wirken, und namentlich von Ammonoxalat nur geringe Mengen in Lösung waren. Der abfiltrierte Magnesiumniederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, die stets vorhandenen kleinen Mengen von Kieselsäure abgeschieden und die Bestimmung nun in der üblichen Weise zu Ende geführt. Der geglühte Niederschlag war meist frei von wägbaren Kieselsäuremengen, enthielt aber immer eine Spur Eisen, die sich indessen nach kolorimetrischen Bestimmungen auch stets als unwägbar klein erwies. Die verwandte Salzsäure war frisch destilliert, die Oxalsäure ohne wägbaren Rückstand flüchtig und das Ammoniak aus Ammonchlorid durch vorsichtige Destillation mit Natronlauge erhalten.

Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt. Auf die Gegenwart von Calciumchlorid und Calciumsulfat brauchte keine Rücksicht genommen zu werden, da sich die Ionen dieser Salze in den verwandten Lösungen bereits vorfanden. Bei Gegenwart von viel Alkalisulfat kristallisierte sogar sehr schnell Gyps aus.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 435.



Es blieben in 100 *cc* Flüssigkeit gelöst Gramme Mg O (Mg SO_4):

Bei Gegenwart von	In gesättigter Calcium-hydroxydlösung		In halb gesättigter Calcium-hydroxydlösung		In stark verdünnter Calcium-hydroxydlösung		Alkalinität der gesättigten Lösung ausgedrückt in *g* CaO auf 100 *cc* Temp 20°
	MgO, entspr. Mg SO_4		Mg O, entspr. Mg SO_4		MgO, entspr. Mg SO_4		
keinem Salz	0,0001	0,0003	0,0002	0,0006	0,0010	0,0030	0,122
2 *g* K_2SO_4 + 2 *g* Na_2SO_4	0,0002	0,0007	0,0005	0,0014	0,0027	0,0081	0,236
1,71 *g* KCl + 1,66 *g* NaCl	0,0002	0,0005	0,0005	0,0016	0,0019	0,0058	0,165

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung sehr kleiner Magnesiummengen unter den hier gegebenen Verhältnissen, wage ich nicht, die vorstehenden Versuchsergebnisse als vollkommen richtig hinzustellen.

Es lassen sich aber trotzdem eine Reihe für die Alkalienbestimmung wichtiger Schlussfolgerungen daraus ableiten. Bei einem nur geringen Überschuss von Calciumhydroxyd entziehen sich sehr merkliche Mengen von Magnesium der Abscheidung, die bei Gegenwart von viel Alkalisalz noch beträchtlich grösser werden. Die Kalkmilchfällung leistet aber ganz ausgezeichnete Dienste, wenn man einen solchen Überschuss davon anwendet, dass eine gesättigte Calciumhydroxydlösung entsteht. Dann wird das Magnesium so gut wie vollständig abgeschieden, auch bei Gegenwart von viel Alkalisalz. Zum Auswaschen des Magnesiumhydroxyds eignet sich reines Wasser nicht, sondern nur Kalkwasser. Da aber, wie oben dargelegt, ein Niederreissen von Alkalisalzen bei der Fällung nicht zu befürchten ist, halte ich es für das einfachste, den schwer zu behandelnden Niederschlag überhaupt nicht auszuwaschen, sondern lieber mit einem aliquoten Teil des Filtrats weiter zu arbeiten. Eine einfache Überlegung lehrt, dass das Volumen des Niederschlags dabei meist vernachlässigt werden darf, und sollte dies in Ausnahmefällen nicht statthaft sein, so genügt gewiss eine Schätzung der Menge der abgeschiedenen Stoffe. Nach den obigen Ergebnissen ist auch das vielfach noch beliebte Eindampfen und Glühen der Alkalien mit Oxalsäure zur Abscheidung des Magnesiums ein verfehlter Weg, da bei der darauf folgenden Behandlung mit Wasser wieder etwas von dem gebildeten Magnesiumoxyd gelöst werden muss, namentlich bei Gegenwart grosser Alkalisalz-

mengen. Das Oxyd wird zwar etwas langsamer aufgenommen als das gefällte Hydroxyd, die durch das Glühen in einen für die Analyse ungünstigen, gesinterten Zustand übergegangenen Alkalisalze bedürfen aber gleichfalls einer energischen Behandlung mit Wasser, wenn man vor Verlusten sicher sein will. Von demselben Gesichtspunkte aus muss auch die vielfach gerühmte Abscheidung mittels Quecksilberoxyds verworfen werden. Man müsste zum Digerieren und Auswaschen des Glührückstandes Kalkwasser verwenden, aber dann ist es wohl am richtigsten, gleich die Fällung mit Calciumhydroxyd auszuführen.

Der oben ausgesprochene Wunsch, das bei den Alkalien verbliebene Magnesiumsulfat berechnen zu können, lässt sich also erfüllen, wenn man das Magnesium in einer annähernd gesättigten Calciumhydroxydlösung fällt. Dann könnten die geringen, in Lösung gebliebenen Magnesiumsulfatmengen unbedenklich vernachlässigt werden, noch näher dürfte man aber der Wahrheit kommen, wenn man von den gewogenen Alkalisulfaten 0,5 *mg* als Magnesiumsulfat in Abzug bringt. Ob die Fällung in einer gesättigten Calciumhydroxydlösung stattgefunden hat, lässt sich, allerdings erst nachträglich, einfach dadurch feststellen, dass man zur Kalkfällung im Filtrat titrierte Oxalsäure benutzt und die zur Neutralisation nötige Menge derselben misst.

Um das Ergebnis der Alkalienbestimmung möglichst zuverlässig zu gestalten, habe ich mich noch bemüht, über einen letzten Punkt zu einer klaren Vorstellung zu kommen. Man hat darnach gestrebt, die Berechnung des Natriums aus der Differenz zu vermeiden und das Natriumsalz nach Entfernung des Kaliums direkt zur Wägung zu bringen. Die bisher zur Erreichung dieses Zieles gemachten Vorschläge kranken aber meines Erachtens an zwei Fehlern: Sie sind nicht streng logisch gedacht und in ihrer Ausführung zu umständlich und unsicher. Man soll meist so verfahren, dass man im Filtrat vom Kaliumplatinchlorid, das bei der Chloridmethode alles Natrium enthält, Alkohol und Platin entfernt, die übrig bleibende Lösung eindampft und den Rückstand nach entsprechender Behandlung als Natriumchlorid oder -sulfat wägt [1]. Wer sagt uns aber, dass die zur Wägung gelangende Salzmasse tatsächlich reines Natriumsalz ist?

Angenommen, man hat bei der Analyse wirklich die reinen Chloride oder Sulfate der Alkalien gewogen, also alle Verunreinigungen voll-

[1] Siehe zum Beispiel Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 219.

kommen entfernt, dann hängt bei der Berechnung des Natriums aus der Differenz die Genauigkeit der Analyse einzig und allein von der Kaliumbestimmung ab. Scheidet man das Kalium nicht vollständig ab, so muss die Differenzberechnung für das Natrium zu hoch, wäscht man das Natriumsalz aus dem Kaliumplatinchlorid nicht vollkommen aus, so muss sie zu niedrig ausfallen. Diese Fehler kann aber die sogenannte direkte Natriumbestimmung nicht korrigieren, da sie das Natriumsalz nicht als solches im Kaliumfiltrat isoliert, sondern die ganze Salzmasse »unbesehen« zur Wägung bringt. In der Verkennung dieser Umstände liegt der logische Fehler dieser Vorschläge begründet. Aber auch die praktische Ausführung birgt so viele Fehlerquellen in sich, dass man als einzigen Vorzug die Umständlichkeit des Verfahrens bezeichnen könnte, weil sie fast jeden von der Benutzung desselben abschreckt. Die Salzlösung steigt mit dem verdampfenden Alkohol leicht über den Gefässrand hinaus, die Ausscheidung des Platins gelingt nicht immer in befriedigender Weise, aus Mangel an geeigneten Platingefässen muss man die Lösungen längere Zeit in Glas- oder Porzellangefässen erhitzen und kann dabei die Aufnahme von Natrium aus denselben nicht hindern, und endlich ist die verwandte Platinchloridlösung wohl kaum natriumfrei, da sie zu ihrer Herstellung längere Zeit bei Gegenwart von Salzsäure in Porzellangefässen erhitzt worden ist.

Es muss nach alledem als verlorene Mühe erkannt werden, durch Umgehung der Differenzberechnung an der Zuverlässigkeit der Natriumbestimmung etwas bessern zu wollen, und man muss sich darauf beschränken, zu prüfen, ob die gewogene Salzmasse wirklich nur aus $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ besteht. Auf diese Art der Prüfung hat schon R. Fresenius hingewiesen[1]). Von Verunreinigungen kommen ausser überschüssiger Schwefelsäure und Kieselsäure, die sich aber sofort nach der Auflösung der Salze erkennen und leicht entfernen lassen, nur Calcium- und Magnesiumsulfat in Betracht. Auf diese Stoffe kann man erst nach Abscheidung des Kaliums prüfen, und es ist ein Vorzug der Sulfatmethode, dass in der stark alkoholischen Lösung zugleich mit dem Kaliumplatinchlorid auch das Calciumsulfat quantitativ ausgefällt und dadurch von dem Magnesiumsulfat getrennt wird. Ich habe mich davon überzeugt, dass sich bei der von mir beschriebenen Kaliumbestimmungsmethode selbst 0,02 *g* $MgSO_4$ ohne Verlust im alkoholischen Filtrat

[1]) Anleitung zur quantit. chem. Analyse 6. Aufl., II. Bd., S. 211.

wiederfinden. Dass bei den Alkalien noch Calciumreste vorhanden sind, ist bei aufmerksamem Arbeiten ausgeschlossen, doch ist die Prüfung darauf so überaus einfach, dass sie zur Sicherstellung des Resultats nicht unterlassen werden sollte. Man hat nur das Filtrat vom reduzierten Platin mit Ammoniak und Ammonoxalat zu versetzen.

Eine Prüfung auf Magnesium ist im Hinblick auf die obigen Darlegungen dann überflüssig, wenn die Fällung desselben in einer annähernd gesättigten Calciumhydroxydlösung erfolgt ist. Nur wenn der Kalküberschuss zu gering gewesen sein sollte, würde es erwünscht sein, die grösseren, bei den Alkalien verbliebenen Magnesiummengen einfach und sicher zu bestimmen. Ich stellte auch nach dieser Richtung einige Versuche an, über die ich im folgenden berichte.

Um das lästige Verdampfen des Alkohols zu vermeiden, versuchte ich, das Magnesiumsalz durch Zugabe von Natriumphosphat und Ammoniak gleich direkt in dem alkoholischen Filtrat vom Kaliumplatinchlorid zu fällen, nachdem ich ein gleich grosses Volumen Wasser zugefügt hatte, damit sich überhaupt etwas Natriumphosphat lösen und sich auch nicht so leicht Ammoniumplatinchlorid ausscheiden konnte. Das Magnesium fiel auf diese Weise in sehr kurzer Zeit quantitativ aus, aber nebenher vollzog sich eine mir neue Reaktion, die mir die Bestimmung des Magnesiums ausserordentlich erschweren sollte. Die goldgelbe Flüssigkeit entfärbte sich nach Zugabe eines Überschusses von Ammoniak, und es fiel ein dicker Niederschlag einer mir unbekannten Platinverbindung aus. Dieses fast weisse Platinsalz löst sich in Säuren leicht zu einer hell strohgelben Flüssigkeit, aus der dann auf erneuten Ammoniakzusatz der flockige Niederschlag sofort ausfällt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht zunächst Ammoniak, und beim schwachen Glühen schwärzt sich die ganze Masse infolge Ausscheidung von metallischem Platin, während sich Phosphorsäure verflüchtigt. Diese Zersetzung schien mir ein willkommenes Mittel zu sein, Platin und Magnesium zu trennen, aber meine dahin gehenden Versuche hatten zunächst keinen Erfolg. Wegen des Auftretens von freier Phosphorsäure war die Bildung von Phosphorplatin nicht zu vermeiden, das an den benutzten Platintiegel anschmolz, selbst wenn ich kein Papierfilter, sondern einen Gooch-Tiegel nahm. Auch ein Porzellantiegel wurde durch die entweichende Phosphorsäure stark angegriffen, und dadurch die genaue Bestimmung des Magnesiums unmöglich gemacht. Nun versuchte ich die Phosphorsäure auf dem nassen Wege abzuscheiden, kam aber damit auch nicht

zum Ziele. Es zeigte sich, dass dieser eigentümlichen Platinverbindung gegenüber alle üblichen Fällungsmittel versagen. Schwefelwasserstoff fällt selbst in schwach essigsaurer Lösung sehr unvollständig, Natriumformiat reduziert nicht, und auch nascierender Wasserstoff, durch Magnesiumband in salzsaurer Lösung erzeugt, ist wirkungslos. Nun versuchte ich nochmals die Zersetzung durch Glühen, nur dass ich dasselbe bei Gegenwart eines starken Überschusses von Natriumkarbonat zur Bindung der Phosphorsäure vornahm, und gelangte auf diese Weise endlich zu dem gewünschten Ziele. Das Verfahren werde ich später noch ausführlich beschreiben. Die von mir erhaltenen Ergebnisse lassen kaum etwas zu wünschen übrig, da die Analysenfehler selten 1 *mg* Magnesiumpyrophosphat überstiegen. Bei blinden Bestimmungen mit derselben Menge Platinchlorid erhielt ich nur eine unbedeutende Trübung von Eisenphosphat. Bei meinen Versuchen wandte ich 50 *cc* einer alkoholischen Platinchloridlösung mit etwa 0,20 *g* Platin an und gewann circa 0,17 *g* Platin wieder. Der in Lösung bleibende Anteil ist demnach so klein, dass man wohl meist von einer Aufarbeitung der Filtrate absehen kann.

Wenn auch die Magnesiumbestimmung in dieser Form sicher und verhältnismäfsig einfach zum Ziele führt, so möchte ich sie doch nur als einen Notbehelf betrachtet wissen und halte es gerade für einen Vorzug der von mir beschriebenen Arbeitsweise, dass man bei richtiger Ausführung derselben über die Reinheit der gewogenen Alkalisulfate auch ohne weitere Prüfung beruhigt sein kann.

Ich gehe nun dazu über, den von mir erprobten Analysengang bei der Bestimmung der Alkalien in Ernteprodukten ausführlich zu beschreiben.

Das Analysenmaterial braucht, wenn nicht andere Rücksichten dies fordern, nicht fein zerkleinert zu werden; es können zum Beispiel ganze Körner und längeres Strohhäcksel Verwendung finden. Eine ausreichende Menge lufttrockener Substanz wird mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Für je 5 *g* Körner braucht man zum Beispiel 30 *cc*, für je 5 *g* aller anderen Ernteprodukte empfiehlt es sich, etwas mehr, etwa 40 *cc* Salpetersäure zu verwenden. Von der Schwefelsäure genügen für Substanzmengen bis zu 10 *g* 10 *cc*. Der Aufschluss erfolgt in vorher mit Schwefelsäure ausgekochten Rundkolben aus Jenaer Geräteglas von Schott und Genossen. Für 10 *g* Substanz genügt noch ein Fassungsraum von 500 *cc*. Selbstverständlich müssen blinde Ver-

suche die Reinheit der Reagenzien erwiesen haben. Man lässt das Säuregemisch zweckmäſsig erst 1 Stunde lang in der Kälte einwirken und erhitzt zunächst sehr vorsichtig, da die Masse namentlich bei grösseren Substanzmengen leicht überzuschäumen droht. Sobald diese Gefahr vorüber ist, braucht der Aufschluss nicht weiter überwacht zu werden. Unter heftiger Entwickelung rotbrauner Dämpfe wird die organische Substanz aufgelöst, es destilliert dann der nicht zur Oxydation verbrauchte Rest der Salpetersäure zum grössten Teil ab, und die ehedem dünnflüssige hellgelbe Masse fängt infolge der Ausscheidung kohliger Stoffe an, sich zu schwärzen und dickflüssiger zu werden. Man reguliert die Flamme so, dass eine Überhitzung der nicht von der Flüssigkeit bespülten Glaswände möglichst vermieden wird, und erhitzt weiter, bis die Farbe wieder etwas heller geworden ist. Nun lässt man etwas erkalten und fügt eine geringe Menge, circa $^1/_2$ *cc* konzentrierter Salpetersäure zu, die bei weiterem Erhitzen in der Regel sehr rasch Entfärbung herbeiführt. Sonst müsste man die Salpetersäurebehandlung noch einmal wiederholen, bis die gesamte organische Substanz zerstört ist. Die Lösung enthält etwas Nitrosylschwefelsäure und schäumt beim Verdünnen mit Wasser unter Entwickelung nitroser Gase auf. Um Verluste beim nachfolgenden Abdampfen zu vermeiden, gibt man deshalb in den schräg gehaltenen Kolben nach dem Abkühlen mindestens ein der Flüssigkeit gleiches Volumen Wasser und unterstützt das Entweichen der Gase durch Erwärmen. Hierbei muss man vorsichtig sein, da die Masse oft heftig stösst. Man spült nun den ganzen Kolbeninhalt in eine nicht zu flache Platinschale und dampft daraus Wasser und Schwefelsäure ab. Es ist hierbei durchaus unnötig, zunächst auf dem Wasserbade zu erwärmen, sondern man benutzt am besten direkt einen Pilzbrenner. Wenn man nur Sorge trägt, die Flamme klein zu halten, geht das Abdampfen ganz glatt von statten. Auch wenn die Schwefelsäure in schweren Dämpfen abraucht, ist es nicht ratsam, die Hitze erheblich zu steigern, weil sich sonst leicht etwas Schwefelsäure mit gelösten Salzen über den Schalenrand hinauszieht. Diese letztere Erscheinung tritt übrigens nicht so leicht auf, wenn man die Schale auf ein recht grosses Dreieck stellt, sodass der Rand durch die Flammengase noch möglichst heiss gehalten wird. Ist die freie Schwefelsäure verdampft, so erhitzt man allmählich stärker bis zur deutlichen Rotglut, fasst schliesslich die noch heisse Schale mit der Zange und bewegt sie so über einer Flamme, dass alle Teile der Substanz durchgeglüht

werden, wobei sich noch grosse Mengen von Schwefelsäuredämpfen, herrührend von der Zersetzung der Alkalibisulfate verflüchtigen. Hat man alle Stellen der Schale erhitzt, so kann man sicher sein, dass alle Ammonsalze ausgetrieben sind. Dagegen ist es unnötig und, wie später gezeigt werden soll, nicht einmal wünschenswert, dass die lose gebundene Schwefelsäure der Bisulfate vollständig entfernt wird. Man müsste, um diesen Zweck nur einigermafsen zu erreichen, auch sehr lange und hoch erhitzen, eine Mafsnahme, die bei der zwar geringen, aber immerhin vorhandenen Flüchtigkeit der Alkalisulfate bedenklich ist.

Nach dem Glühen bedeckt man die Schale sofort, weil sonst leicht Teilchen der gesinterten Masse beim Erkalten herausspringen könnten. Man setzt nun heisses, mit etwas Salzsäure angesäuertes Wasser zu, zerreibt die Masse, um ihre Lösung zu erleichtern, und erwärmt die bedeckte Schale auf dem Wasserbad. Sobald alle krustigen, harten Teile verschwunden und nur noch leicht bewegliche Kieselsäureflocken, vielleicht auch einige Gypsfasern übrig geblieben sind, verdampft man zur Trockne, um die Salzsäure wieder zu entfernen, nimmt mit heissem Wasser auf und spült den Schaleninhalt in einen geeigneten Mafskolben, zum Beispiel einen 125 *cc*-Kolben, aus Jenaer Geräteglas. Man fügt nun einen Tropfen Phenolphtaleïn und so viel Kalkmich zu, dass dieselbe zur Herstellung einer gesättigten Calciumhydroxydlösung auch nach dem Auffüllen ausreicht (die Flüssigkeit muss stark rot gefärbt werden). Die Kalkmilch stellt man sich jedesmal frisch dar, indem man wiederholt ausgewaschenes Calciumkarbonat zunächst kurze Zeit zur Rotglut erhitzt, dann mit einem Glaspistill fest an den Tiegelboden andrückt, 5 Minuten der Gebläsehitze aussetzt und das Glühprodukt gleich im Platintiegel nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. Unter Innehaltung der angegebenen Vorschriften und Volumenverhältnisse genügen für 5 *g* lufttrockene Pflanzensubstanz 1,5 *g* Calciumkarbonat. Erwärmen bei der Kalkfällung bringt keinen Vorteil, könnte aber dadurch nachteilig wirken, dass die heisse alkalische Flüssigkeit das Glasgefäss stärker angreift. Man verdünnt bis zur Marke, mischt und filtriert nach halbstündigem Stehen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss. Ist der Kalkmilchzusatz genügend, so müssen sich die Flüssigkeit im Trichter und das Filtrat mit einer starken Calciumkarbonathaut überziehen, sonst ist eine unvollständige Magnesiumabscheidung zu befürchten. Ein aliquoter Teil des Filtrats, also zum Beispiel 100 *cc* von 125 *cc*, wird weiter verarbeitet. Eine Korrektur

für das Volumen des Niederschlags ist meist unnötig, sonst müsste man sich eine Vorstellung über die Menge der abgeschiedenen Stoffe zu machen versuchen. Im Filtrat wird das Calcium mit Ammonoxalat ausgefällt, indem man zunächst einen Überschuss von Oxalsäure und dann erst Ammoniak zufügt.

Um entscheiden zu können, ob die Lösung mit Calciumhydroxyd annähernd gesättigt ist, setzt man aus einer Bürette frisch hergestellte halbnormale Oxalsäure (31,515 *g* kristallisierte Oxalsäure zu 1 *l* gelöst) bis zum Verschwinden der Rotfärbung zu und notiert sich das verbrauchte Volumen. Nach den an anderen Stellen dieser Abhandlung angegebenen Beobachtungen lösen 100 *cc* Wasser von circa 20° etwa 0,12 *g* CaO, entsprechend 8,7 *cc* $^n/_2$ Oxalsäure, und die Löslichkeit steigt mit der gleichzeitig vorhandenen Menge von Alkalisulfaten, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

In 100 *cc* gelöst $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ *g*	Verbrauch an $^n/_2$ Oxalsäure *cc*
0,0	8,7
0,25	9,6
0,5	10,8
1,0	12,3
2,0	14,6

Überwiegt das Kaliumsulfat, so wird der Oxalsäureverbrauch etwas kleiner, überwiegt das Natriumsulfat, so wird derselbe etwas grösser. Diese Angaben genügen zur Orientierung, denn kleine Abweichungen im Oxalsäureverbrauch sind natürlich ohne Einfluss auf die Vollständigkeit der Magnesiumabscheidung. Ist aber die Alkalinität wesentlich geringer, so muss man zu dem etwas eingeengten Filtrat nochmals wenig Kalkmilch setzen, nach etwa halbstündigem Stehen filtrieren und mit Kalkwasser auswaschen. Man kann auch das gelöst gebliebene Magnesium im Filtrat vom Kaliumplatinchlorid in der weiter unten beschriebenen Weise bestimmen.

Zu dem Kalkfiltrat setzt man, nachdem der Neutralitätspunkt erreicht ist, noch circa 2 bis 3 *cc* Oxalsäure, erhitzt nun bis fast zum Sieden und setzt wieder vorsichtig Ammoniak zu, bis ein kleines, in die Flüssigkeit gebrachtes Streifchen Lackmuspapier eben gebläut wird. Man kommt so mit einem Minimum des leicht etwas verunreinigten Ammoniaks aus und vermeidet die Gefahr des Verspritzens beim Ver-

dampfen. Auch vor einem grösseren Oxalsäureüberschuss muss man sich hüten, weil das Ammonoxalat vor der Sublimation erst schmilzt, und deshalb reichlichere Mengen auch Verluste durch Verspritzen verursachen können. Hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt und der Zusatz eines Tropfens Oxalsäure auch nach Verlauf einiger Zeit keine Trübung mehr hervorgerufen, so filtriert man durch ein kleines Filter in eine Platinschale und wäscht mit schwach ammonoxalathaltigem kaltem Wasser aus, bis 2 Tropfen des Filtrats auf einem blanken Platintiegeldeckel über einer kleinen Flamme verdampft nach schwachem Glühen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Es ist nötig, dem Waschwasser etwas Ammonoxalat zuzusetzen, weil reines Wasser nach den Beobachtungen von Richards, Mc. Caffrey und Bisbee etwas Calciumoxalat löst [1]). Man schützt sich auch durch diese Maſsregel vor unvollständigem Ausfällen. Überhaupt muss auf die Abscheidung des Calciums ganz besondere Sorgfalt verwandt werden. Es empfiehlt sich deshalb, das auf ein kleines Volumen eingedampfte, dann immer schwach sauer gewordene Filtrat wieder mit ein paar Tropfen Ammoniak bis zur Rotfärbung zu versetzen. Dann zeigt sich, namentlich nach dem Erkalten, zuweilen noch eine schwache Trübung, die durch Filtration zu entfernen ist.

Man verdampft nun das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt langsam, bis die Ammonsalze verflüchtigt sind und die dann bedeckte Schale schliesslich deutlich glüht. Die völlig weisse Salzmasse lässt man bedeckt erkalten und bringt sie mit etwas heissem Wasser wieder in Lösung. Man muss dabei berücksichtigen, dass sich Kaliumsulfat nicht besonders leicht und schnell löst. Die Lösung ist fast stets völlig klar, höchstens von Kieselsäurespuren schwach getrübt.

Der Zweck des nochmaligen Auflösens ist ein mehrfacher. Es soll namentlich geprüft werden, ob die Alkalien nur an Schwefelsäure gebunden sind, und dann soll auch die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure erleichtert werden. Das letztere erreicht man durch Zugabe von Ammoniak und nochmaliges Abdampfen. Die nun fast reinen Alkalisulfate legen sich beim Auskristallisieren gut an den Schalenboden an und werden dadurch der Hitze leicht zugänglich.

In die Lösung bringt man ein Streifchen Lackmuspapier. Meist ist die Reaktion deutlich sauer, und nur wenn sehr geringe Mengen von

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **28**, 71; diese Zeitschrift **41**, 50.

Bisulfaten und viel Phosphate vorhanden waren, kann sie neutral oder gar infolge Gegenwart von Kaliumkarbonat, gebildet durch Zersetzung des Oxalats, alkalisch geworden sein. In diesen Ausnahmefällen setzt man unter den durch die Kohlendioxydentwickelung gebotenen Vorsichtsmafsregeln tropfenweise stark verdünnte Schwefelsäure bis zum Eintritt der sauren Reaktion zu und erwärmt die bedeckte Schale bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Man setzt nun, wenn nötig nach vorausgegangener Filtration, Ammoniak bis zum ganz schwachen Vorwalten zu, wobei keine Trübung von Aluminium- oder Magnesiumhydroxyd auftreten darf, dampft wieder ein, trocknet und glüht schwach über einem Pilzbrenner. Zur Umwandelung der Bisulfate in normale wirft man unter den Deckel der glühenden Schale erbsengrosse Stücke unverwitterten Ammonkarbonats, wartet, bis sie sich aus der bedeckten Schale verflüchtigt haben, und wiederholt diese einfache Operation, bis der gesäuberte Deckel[1]) keinen Anflug mehr aufweist und der Schaleninhalt nicht mehr zum Sintern neigt. Man trägt die Schale dann in den Exsiccator, und zwar bedeckt, weil die blätterig ausgeschiedenen Sulfate schon durch einen kleinen Luftzug in Gefahr geraten, fortgeweht zu werden, wägt nach dem Erkalten und überzeugt sich durch Wiederholung des Glühens unter Anwendung von Ammonkarbonat von dem Eintritt völliger Gewichtskonstanz. Man darf unbedenklich bis zur deutlichen Rotglut erhitzen, muss aber in einer bedeckten Schale oder sehr rasch wägen, da Natriumsulfat stark hygroskopisch ist. Man erhält so nach Abzug des Schalengewichts die Summe von Natrium- und Kaliumsulfat, vermehrt um die sehr geringe Menge von Magnesiumsulfat, die der Fällung mit Calciumhydroxyd entgangen ist. Man überzeugt sich nun von der klaren Löslichkeit des Rückstands und seiner neutralen Reaktion, spült die Lösung in eine Porzellanschale, setzt einen Tropfen Salzsäure zu und bestimmt das Kalium genau nach meinen früheren Angaben[2]).

Ist die Fällung des Magnesiums in einer annähernd gesättigten Calciumhydroxydlösung erfolgt, so zieht man von dem Gewicht der Alkalisulfate 0,5 *mg* als Magnesiumsulfat ab. Ferner prüft man die ersten Anteile des Filtrats vom reduzierten Platin durch Zusatz von Ammoniak und Ammonoxalat auf Calcium. Sollten sich davon noch

[1]) Als Notbehelf für Platindeckel kann auch passend zurecht geschnittenes Nickelblech dienen.

[2]) Diese Zeitschrift **39**, 485.

kleine Mengen vorfinden, so müssten sie bestimmt und das entsprechende Gewicht Calciumsulfat von dem der Alkalisulfate abgezogen werden.

Zur Berechnung der Ergebnisse dienen folgende Faktoren. Dieselben sind aus den von der internationalen Kommission angenommenen Atomgewichten abgeleitet. Nur für das Verhältnis von Platin zu Kalium sind die von mir früher ermittelten Werte zu Grunde gelegt:

$Pt . 0{,}88952 = K_2SO_4$,

$Pt . 0{,}48108 = K_2O$ $\quad$ $Na_2SO_4 . 0{,}43683 = Na_2O$,

$Pt . 0{,}39946 = K_2$, $\quad$ $Na_2SO_4 . 0{,}32428 = Na_2$.

Hat man Grund zu der Annahme, dass grössere Mengen von Magnesiumsulfat als Verunreinigung der Alkalisulfate mitgewogen worden sind, so verfährt man zur Bestimmung desselben folgendermaſsen: Man bringt das alkoholische Filtrat vom Kaliumplatinchlorid nebst den ersten Waschflüssigkeiten in ein Becherglas, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt etwas Natriumphosphat zu. Ich verwandte immer 5 *cc* einer Lösung, die 90 *g* krystallisiertes Salz in 1 *l* enthält, von der also 10 *cc* 0,1 *g* MgO fällen. Man erhitzt nun bis zum Sieden, gibt in die heisse Flüssigkeit $^1/_3$ ihres Volumens 10prozentige Ammoniaklösung und lässt nun erkalten. Es fällt sofort ein dichter, flockiger, fast weisser Niederschlag aus, und die gelbe Farbe der Flüssigkeit geht dabei in knapp 2 Minuten in ein ganz helles Strohgelb über. Man lässt ein paar Stunden stehen und filtriert dann ab. Das Filtrat zeigt nach einiger Zeit wieder eine Trübung, die aber für die Magnesiumbestimmung ohne Bedeutung ist. Nachdem die alkoholische Flüssigkeit gut abgetropft ist, stellt man, ohne vorher ausgewaschen zu haben, das Becherglas mit den Resten des Niederschlags unter den Trichter, löst den Niederschlag mit heisser, stark verdünnter Salzsäure und wäscht das Filter mit heissem Wasser nach. Die blassgelbe Lösung verdampft man in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, um die freie Salzsäure zu entfernen, fügt dann etwas Wasser zu und verreibt den Rückstand, bis derselbe gleichmäſsig zerteilt ist, und nichts mehr an den Schalenwänden haftet. Dieses Aufschlämmen ist sorgsam auszuführen, da sonst die Einwirkung der nachfolgenden Sodabehandlung mangelhaft werden kann. Man setzt nun eine Lösung von circa 2 *g* wasserfreiem Natriumkarbonat zu, die starke Ammoniakentwickelung hervorruft, dampft die gut gemischte Flüssigkeit wieder ein, erhitzt zunächst schwach und vorsichtig zur Austreibung des Wassers und steigert die Erhitzung der bedeckten Schale langsam, bis sie schliesslich ins Glühen kommt, und der Inhalt sich immer mehr schwärzt.

Schliesslich vollendet man die Zersetzung durch Zusammenschmelzen der Salzmasse in der bedeckten Schale über einem starken Brenner. Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf, setzt Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwickelung zu, digeriert noch etwas auf dem heissen Wasserbad, filtriert vom Platin ab und führt die Bestimmung des Magnesiums im Filtrat in der bekannten Weise zu Ende. War die über dem Platin stehende Lösung nicht vollkommen farblos, so filtriert man nicht, sondern dampft ohne Zusatz nochmals ein und erhitzt bis zum Glühen. Man erhält dann grauen Platinschwamm und eine in Salzsäure farblos lösliche Salzmasse.

Bei der vorstehenden Beschreibung der Alkalienbestimmungsmethode bin ich ausgegangen von einer chloridfreien Lösung. Sind aber die Salze zum Teil als Chloride zugegen, so muss man die Lösung mit einer ausreichenden Menge Schwefelsäure bis zum Abrauchen des Überschusses erhitzen. Die Vorsicht gebietet dabei, die auf dem Wasserbad eingedampfte Masse mit etwas Wasser gut zu verrühren und nochmals einzudampfen, da sonst infolge mangelhafter Mischung trotz eines Überschusses von Schwefelsäure nicht alles Chlorid umgesetzt werden kann.

Nach der beschriebenen Methode habe ich mehrere Gemische von Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Eisenchlorid, Magnesiumsulfat und Tricalciumphosphat, die in überschüssige Schwefelsäure eingetragen waren, untersucht. Dieselben enthielten:

	P_2O_5 g	Fe_2O_3 g	CaO g	MgO g	K_2O g	Na_2O g
1.	0,10	0,01	0,12	0,07	0,4428	0,1370
2.	0,10	0,01	0,12	0,07	0,1301	0,4327
3.	0,20	0.05	0,24	0.15	0,0994	0,0695
4.	0,25	0,15	0,30	0,10	0,3611	0,1530

Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Gefunden		Differenz			Statt 100,0 wurde gefunden		
	K_2O g	Na_2O g	K_2O+Na_2O g	K_2O g	Na_2O g	K_2O+Na_2O g	K_2O g	Na_2O g
1.	0,4406	0,1425	+0,0032	—0.0022	+0,0054	100,3	99,3	102,6
2.	0,1314	0,4372	+0,0058	+0,0013	+0.0045	101,0	101,0	101,4
3.	0.0980	0,0702	—0.0006	—0,0013	+0,0007	99,7	98,8	101.0
4.	0.3670	0,1530	+0,0058	+0,0058	±0,0000	101,1	101,6	100,0

Ich habe mich durch die im vorstehenden beschriebenen Versuche bemüht, das Verfahren der Alkalienbestimmung möglichst einfach zu gestalten. Namentlich bin ich dabei auch darauf bedacht gewesen, mit recht geringen Mengen von Reagenzien auszukommen, nach Möglichkeit mit solchen, die sich leicht alkalienfrei herstellen und in fester Form in Bereitschaft halten lassen. Ich hoffe, dass ich mit meinen Ausführungen der Bestimmung der Alkalien als Sulfate einige Freunde gewinnen werde.

Die Löslichkeit von Bleisulfat in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür.

Von

A. van Raalte.

In dieser Zeitschrift[1]) hat Herr M. de Jong berichtet über verschiedene Eigenschaften des Zinnchlorürs. Die Löslichkeit des Bleisulfats in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür erregte meine besondere Aufmerksamkeit.

Weil eine bloſse Umsetzung nach der Gleichung

$$PbSO_4 + SnCl_2 = SnSO_4 + PbCl_2$$

mir sehr unwahrscheinlich vorkam — wie wäre das ionen-theoretisch möglich? — kam es mir interessant vor, zu wissen, welche Reaktion hier stattfinde. Herr de Jong erlaubte mir gütigst, diese Frage auszuarbeiten.

Zuerst ermittelte ich die molekularen Mengen, welche zur Umsetzung nötig sind.

3,25 *g* Bleiacetat wurden mittels Schwefelsäure in Bleisulfat umgewandelt und gut ausgewaschen. Hierzu fügte ich 1,9 *g* Zinnchlorür, in 19 *cc* konzentrierter Salzsäure gelöst, und kochte einige Zeit. Das Bleisulfat löste sich nun teilweise. Als ich noch einmal 1,9 *g* $SnCl_2$, in 19 *cc* Salzsäure gelöst, und 40 *cc* Wasser zufügte, ergab sich nach einigem Kochen dieser Mischung eine völlig klare Lösung.

Zur Lösung von einem Molekül Bleisulfat waren also zwei Moleküle Zinnchlorür erforderlich.

(Nachher zeigte es sich, dass unter Wasser oder Salzsäure fein geriebenes Bleisulfat sich auch sehr gut in salzsaurem Zinnchlorür löst.)

---

[1]) **41**, 596.

Sobald die Lösung abgekühlt ist, scheidet sich Bleichlorid aus, wovon ich abfiltrierte.

Es fragt sich nun, welche Substanz in der salzsauren Lösung hinterbleibt.

Bei Eindunstung der Lösung auf einem Wasserbade wird dieselbe bald gelb; der trockene Rückstand sieht unansehnlich aus.

Daher habe ich die Lösung im Vakuum eingedampft. Wenn noch sehr wenig Flüssigkeit vorhanden ist, bleibt alles gelöst. Ich war daher genötigt, zu destillieren, bis die Masse trocken war.

Die trockene, weisse Masse gab mit Wasser eine milchähnliche trübe Flüssigkeit, löste sich in Alkohol, war aber nicht aus Alkohol umzukristallisieren. Darum spülte ich bei weiteren Versuchen die Masse mit Äther aus dem Fraktionierkolben aus, wobei ich ein wenig Zinnchlorür, das im Überschuss vorhanden sein konnte, zu beseitigen dachte.

Da ergab es sich, dass ein grosser Teil der festen Masse in Äther löslich war; ein anderer Teil blieb zurück.

Der in Äther gelöste Teil wurde im Vacuum-Exsiccator vom Äther befreit und kristallisierte dann in denselben schönen Kristallen aus, welche Herr de Jong erhalten hatte, als er Zinnchlorür aus Äther auskristallisieren liess. Dieselben lösen sich in Äther, in Salzsäure, geben mit Wasser eine trübe Flüssigkeit und reduzieren Sublimatlösung.

Ich hatte da also Zinnchlorür erhalten! Wie war dies in Einklang zu bringen mit der oben konstatierten Tatsache, dass es nötig ist, zwei Moleküle Zinnchlorür der Lösung zuzuführen? Vielleicht war es nicht die doppelte Menge Zinnchlorür, sondern die Salzsäure gewesen, welche die Lösung des Bleisulfats verursacht hatte?

Und richtig! 3,03 *g* $PbSO_4$ lösten sich beim Kochen in 38 *cc* HCl, die mit eben so viel Wasser verdünnt waren.

Somit war es klar, dass das Zinnchlorür die Lösung des Bleisulfats nicht bewirkt hatte.

Dass Bleisulfat sich in kochender Salzsäure löst, ist schliesslich bekannt, obwohl man es vergessen zu haben scheint. Mit dieser Erklärung der Reaktion steht auch in Einklang, dass der nicht in Äther lösliche Teil der erwähnten Masse hauptsächlich Zinnsulfat ist. Jedoch scheint ein wenig Zinnoxychlorid dabei zu sein.

Die Analyse ergab:

0,6712 *g* geben 0,4865 SnO_2
= 0,3820 Sn = 56,9 %
$SnSO_4$ enthält Sn = 54,9 «
Sn(OH)Cl « Sn = 69 «.

Als ich eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure im Vakuum abdestillierte, war auch der feste Rest zum grössten Teil löslich in Äther, der kleine Rest war evident Sn(OH)Cl.

Bleisulfat löst sich also in Salzsäure; die dabei frei werdende Schwefelsäure hat ein Molekül $SnCl_2$ in $SnSO_4$ umgesetzt, indem die Salzsäure abdestilliert wurde. Der Rest des Zinnchlorürs war unverändert; blofs hatte sich ein Teil davon zu Sn(OH)Cl oxydirt.

Dordrecht, Laboratorium der Hoogere Burgerschool.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die molekulare Siedepunktserhöhung des Nitrobenzols haben P. Bachmann und K. Dziewoński[1]) neu bestimmt, um die Molekulargrösse eines neuen, hochmolekularen Kohlenwasserstoffs ermitteln zu können. Der in fast allen Lösungsmitteln von bekannter molekularer Siedepunktserhöhung unlösliche, neue Körper löste sich nämlich gut in Nitrobenzol. Als Konstante wurde 50,1° gefunden, abweichend von der von H. Biltz[2]) ermittelten (46°), dessen diesbezügliche Arbeit den Verfassern erst nach Beendigung ihrer Versuche zur Kenntnis gelangte. Da das Nitrobenzol als Lösungsmittel oft angewendet wird, so ist die Kenntnis des genauen Wertes der Konstante von Interesse. Bei Aus-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 971.
[2]) Zeitschrift f physikal. Chemie **19**, 425.

führung der Bestimmung unter Anwendung des gewöhnlichen Beckmann'schen Apparates liegt die Hauptschwierigkeit darin, dass die grosse Hitze, die erforderlich ist, um Nitrobenzol zum heftigen Sieden zu bringen, Schwankungen am Beckmann'schen Thermometer, sowie Überhitzung des Lösungsmittels bewirken kann.

Vor allem muss das innere Siederohr in seinem unteren Teile gegen Überhitzung beim Durchgang heisser Gase geschützt werden. Es geschieht dies nach Vorschlag der Verfasser dadurch, dass man das Siederohr mit Asbestpapierstreifen umwickelt und den aus ihm herausragenden Teil des Thermometers mit Hilfe von dicken Asbestplatten vor der vom Apparat ausstrahlenden Wärme schützt. Auf diese Weise werden konstante Versuchsresultate erzielt. Die mitgeteilten Siedepunktsbestimmungen von Lösungen chemisch reiner, hoch siedender Substanzen verschiedener Art in Nitrobenzol zeigen keine grösseren Abweichungen, als man sie auch bei leichter siedenden Lösungsmitteln findet, also etwa 2—3° auf 100 *g* Lösungsmittel.

Bei Befolgung der eben erwähnten Vorsichtsmaſsregeln ist die Anwendung des Nitrobenzols daher nur zu empfehlen. Als molekulare Erhöhung für die grösste Verdünnung der Nitrobenzollösungen wurde 51,03 gefunden. Hieraus wurde die latente Verdampfungswärme für Nitrobenzol zu 89,85 Kalorien berechnet.

Eine Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung bei konstanter Temperatur hat K. Prytz[1]) in Vorschlag gebracht. Die bislang verwendeten Methoden leiden an dem Übelstand, dass man mit einer variablen oder höchstens stationär gehaltenen Temperatur arbeitet. Die vorgeschlagene Methode gestattet es nun, den Gefrierpunkt einer Lösung als eine vollkommen konstante Temperatur zu bestimmen, wie dies der Fall ist, wenn man es mit reinem Wasser zu tun hat.

Den Gefrierpunkt einer Lösung kann man definieren als »die für Eis und Lösung gemeinsame Temperatur, welche nicht durch das Zusammenbringen der beiden geändert wird«. Darauf gründet sich die vorgeschlagene, neue Methode. Die Beschreibung des erforderlichen Apparates gebe ich mit den Worten des Verfassers:

»Eine Messingröhre von 2,7 *mm* äusserem Diameter wird nach einer Schraubenlinie gebogen. In der obersten Windung der Röhrenspirale, welche 30 Windungen hat und ungefähr 18 *cm* lang ist, während

[1]) Annalen d. Physik [4. F.] 7, 882.

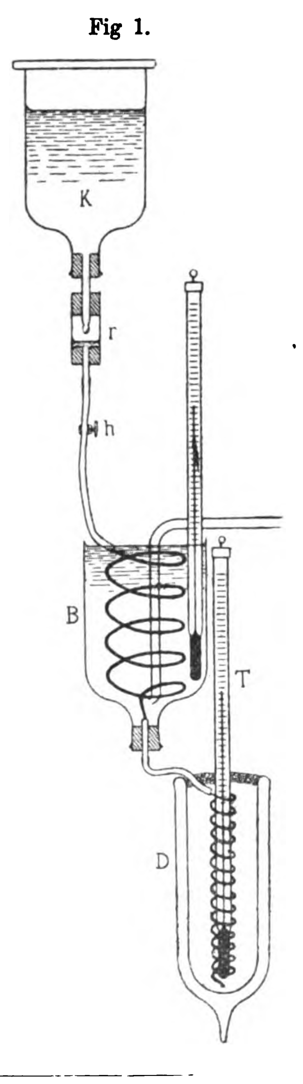


Fig 1.

der innere Diameter 1,6 *cm* gross ist, wird ein Beckmann'sches, in $^{1}/_{100}$ Grad geteiltes Thermometer, T in Figur 1, so befestigt, dass sein Gefäss 1,5 *cm* über dem unteren Ende der Spirale steht.

Das mit der Röhrenspirale versehene Thermometer wird in einem Dewar'schen Gefäss[1]) mit versilberten Doppelwänden D, so angebracht, dass die nach unten gekehrte Mündung der Spirale wenige Millimeter über dem Boden des Gefässes steht. Das obere Ende der Messingröhre, welches sich ungefähr 2 *cm* unter dem Rande des Gefässes befindet, wird mit einer Kautschukröhre nach oben fortgesetzt. Fein geschabtes, ziemlich trocknes Eis wird in das circa 6 *cm* weite Gefäss hineingebracht und rings um die Spirale mittels eines Holzstabes mäſsig festgestampft; der kleine Abstand zwischen den Windungen hindert, dass das Eis in den Zwischenraum zwischen Thermometer und Spirale hineindrängt. Nun wird die Lösung in die Röhrenspirale hineingesandt; sie tritt zuerst in das Eis am Boden hinein und steigt dann durch die oberen Eisschichten und durch den eisfreien Raum innerhalb der Spirale empor. Zuletzt erscheint die Lösung am Rande des Gefässes. Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung ist so abgemessen, dass das Gefäss in 20—30 Minuten gefüllt wird. Nach der Füllung wird die Geschwindigkeit bis circa 2 *cc* pro Minute und nach

---

[1]) In einer Abhandlung von H. Erdmann und M. v. Unruh über Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinholdschen Vakuumgefäss (Zeitschrift f. anorganische Chemie **32**. 413), auf die ich im übrigen ink urzem zurückkommen werde, weisen die Verfasser darauf hin, dass Weinhold zuerst die doppelwandigen, im Mantelraum evakuirten Glassgefässe, die durch Dewar's Arbeiten besonders bekannt geworden sind, angegeben hat.

weiteren 20 Minuten bis circa 0,6 *cc* hinabgesetzt. Die überschüssige Flüssigkeit geht über dem Rande des Gefässes ab.

Die Lösung strömt vom Behälter K aus; durch die Tropfenbildung in der Röhre r schätzt man die Geschwindigkeit, welche durch den Quetschhahn h reguliert wird. Im Bade B wird die Lösung ungefähr bis zu ihrem Gefrierpunkt vorgekühlt.«

Wenn das Eis mit der Lösung getränkt ist, hat die ganze Masse eine Temperatur angenommen, die dem Gefrierpunkt sehr nahe kommt. Bei Anstellung eines Versuchs kann man beobachten, dass die Temperatur anfangs schnell sinkt; nach 12—15 Minuten hat das Thermometer bis auf wenige Bruchteile eines Grades seinen endgültigen Stand erreicht. Etwa 30 Minuten nach Beginn des Versuchs ist die Temperatur konstant und hält sich so beliebig lange Zeit.

Jegliche Wärmezufuhr zum Thermometergefäss muss natürlich vermieden werden. Diese kann auf drei Wegen geschehen: 1) durch die Gefässwände; 2) durch Leitung von oben her in der Mischung von Lösung und Eis, welche das Gefäss füllt; 3) durch die in der Röhrenspirale herabgehende Lösung.

Obschon es eine feststehende Tatsache ist, dass die Wärmezufuhr durch den evakuirten Zwischenraum des doppelwandigen Dewar'schen Gefässes äusserst gering ist, hat der Verfasser dafür noch experimentelle Belege gebracht. Auch die Wärmezufuhr durch Leitung und durch die zuströmende Lösung selber kommt bei richtiger Versuchsanstellung nicht in Betracht.

Als Nachteil der Methode erscheint der Umstand, dass man zu jeder neuen Bestimmung das Gefäss frisch mit Eis füllen muss. Zu jedem Versuche gebraucht man etwa 300—400 *cc* der Lösung.

Mit schwachen Lösungen wird naturgemäfs die Temperaturkonstanz schneller erreicht als mit stärkeren.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Über die Verwendung von oxalsauren Salzen zur Titerstellung für Kaliumpermanganatlösungen berichten Dupré jun. und E. Müller[1]) im Anschluss an eine frühere Arbeit von Dupré jun. und A. von Kupffer[2]). Zur Titerstellung selbst bedienten sich die Verfasser der Methode von Treadwell mittels elektrolytisch gefällten Eisens und zogen als erste Substanz das von Gräger[3]) empfohlene Eisenoxyduloxalat in den Bereich vergleichender Untersuchungen. Die titrimetrischen Bestimmungen fielen weit niedriger aus als die gewichtsanalytischen; der Fehler dürfte darin zu suchen sein, dass zur titrimetrischen Bestimmung nur geringe Substanzmengen verwendet werden können, weil sowohl Eisen als Oxalsäure hier reduzierend wirken.

Das von Stolba[4]) empfohlene Bleioxalat liefert bessere Resultate, ein absolut reines Präparat war jedoch nicht zu erhalten. Die Oxalate der alkalischen Erden und das Zinkoxalat lieferten wieder schlechtere Resultate, das Auswaschen der Oxalate der alkalischen Erden war sehr schwierig, ferner trat der schon von Gibbs[5]) erwähnte Uebelstand hinzu, dass die Oxalate durch Schwefelsäure unvollkommen zersetzt werden. Auch Ferridkalium-, Ferridnatrium- und Ferridammonium-Oxalat wurden untersucht. Aus den Resultaten ergibt sich, dass die Oxalate schwierig rein zu erhalten sind. Die Doppelsalze verwittern leicht und erleiden tief greifende Zersetzungen. Am besten eignen sich noch Natriumoxalat[6]) und Bleioxalat, die beide ohne Veränderung längere Zeit aufbewahrt werden können.

Ein Volumeter für kleine Substanzmengen hat Zehnder[7]) angegeben. Ein oben durch einen Glasschliff verschliessbares Barometerrohr kann in einem als Quecksilberwanne dienenden, oben erweiterten, unten geschlossenen Rohre auf und ab geschoben werden.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 1244.
2) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 310.
3) Vergl. diese Zeisschrift **6**, 209.
4) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 600 und **42**, 174.
5) Vergl. diese Zeitschrift **10**, 343.
6) Diese Zeitschrift **36**, 639.
7) Annalen der Physik [4. F.] **10**, 40.

Am oberen Ende befindet sich ein in das Barometerrohr hervorragender Glasindex. Der über demselben bis zum Schliff befindliche Raum wird durch Quecksilberwägung ein für allemal ermittelt.

Das Barometerrohr kann, wenn es auf einen am Boden der Quecksilberwanne angebrachten Kautschukstopfen aufgestellt wird, bis oben mit Quecksilber gefüllt werden. Bringt man nun ein verstopftes Glasröhrchen von bekanntem Inhalt in das Barometerrohr, setzt den oberen Schliffstopfen auf und hebt das Barometerrohr, so sinkt das Quecksilber in demselben in Folge der Ausdehnung der in dem kleinen Röhrchen eingeführten Luftmenge. Dieselbe ist natürlich grösser, wenn das Stöpselgläschen leer ist, als wenn man es teilweise mit der Substanz, deren Volumen ermittelt werden soll, anfüllt. Man stellt nun das Barometerrohr so ein, dass das Quecksilberniveau innen grade mit dem Glasindex auf gleicher Höhe steht. Je nach der im Barometerrohr vorhandenen Luftmenge ist hierzu ein mehr oder weniger tiefes Eintauchen in die Quecksilberwanne nötig. Eine von dem Index an zählende, auf dem unteren Teile der Barometerröhre angebrachte Längenteilung gestattet die Höhe der Quecksilbersäule zu messen.

Der auf diese Weise festgestellte Druck, der Barometerstand und die Temperatur gestatten die Berechnung des festzustellenden Volumens.

Ein neues Pyrometer mit optischer Grundlage beschreibt H. Wanner[1]). Das von einem glühenden Körper ausgestrahlte Licht wird zunächst durch ein geradsichtiges Prisma zerlegt, dann wird alles Licht abgeblendet bis auf den schmalen Teil, welcher der Fraunhofer'schen Linie C entspricht, so dass beim Hindurchsehen alle Gegenstände in rotem Lichte erscheinen, und nur dieses Licht zur Vergleichung kommt. Dasselbe muss mit demjenigen einer Normallampe (hier eine elektrische 6-Volt-Lampe, die durch Akkumulatoren gespeist wird) verglichen werden. Zur Bestimmung der Intensität der Lichtstrahlen dienen polarisierende Prismen, von denen eines im Okular angebracht ist und gedreht werden kann. Beim Durchsehen durch den Apparat erblickt man ein kreisförmiges, rotes Gesichtsfeld, welches in 2 Hälften, deren eine dunkler als die andere erscheint, geteilt ist. Durch drehen des Okulars gelingt es leicht beide Gesichtsfeldhälften gleich hell zu machen. Die Gradzahl der Drehung wird an einem Kreise abgelesen und die Temperatur einer Tabelle entnommen. Die elektrische Lampe, welche

1) Stahl und Eisen 22, 207.

nicht dauernd ihre Lichtstärke behalten kann, muss von Zeit zu Zeit mit einer Amylacetatlampe verglichen und entsprechend reguliert werden.

Die Zunahme der Intensität des Lichtes ist bei hohen Temperaturen ausserordentlich gross, sie folgt einem bestimmten Gesetz und lässt sich daher durch eine Gleichung ausdrücken. Dieses Gesetz ist jedoch nur für sogenannte »absolut schwarze Körper« giltig, die alles auffallende Licht absorbieren und infolgedessen Licht jeder Farbe oder Wellenlänge ausstrahlen. Praktisch umgibt man aus diesem Grunde einen glühenden Körper mit einem derartigen Mantel. Dieser muss entweder spiegeln oder er muss konstant die Temperatur des Hohlraumes besitzen, so dass eben so viel Wärme oder Strahlung, wie aus dem Raum an die Wände gestrahlt wird, auch von diesen zurückstrahlt. Bei geschlossenen Öfen sind diese Bedingungen erfüllt. Macht man eine kleine Öffnung in die Wand des Ofens, so wird die Strahlung nicht messbar vermindert, und es lässt sich durch die Öffnung die Intensität des Lichtes, beziehungsweise die Temperatur, mittels des Apparates messen.

Eine ungleicharmige Wage für analytische Zwecke, welche F. Mach[1]) konstruiert hat, beruht auf ähnlichem Prinzip, wie die etwas ältere Konstruktion[2]) von demselben Verfasser. Die Wiegeschale hängt am langen Arm, die Gewichtsschale am kurzen Arm. Die Balkenarretierung ist selbsttätig insofern, als bei starker Überlastung der Gewichtsschale sich Fortsätze des Schalengehänges auf den Balkenträger auflegen, so dass die Gesamtlast nicht mehr auf den Balken, sondern auf dem Balkenträger ruht. Die Schwingungen der Schalen werden gleichzeitig durch unter den Schalen befindliche Beruhigungsfedern aufgehoben. Die Wage ist für eine Belastung von 100 *g* mit einer Empfindlichkeit von 1 *mg* = 1 *mm* Skalenausschlag hergestellt und wird von der Firma W. Spoerhase, vormals C. Staudinger und Co., in Giessen angefertigt.

Ein Wagschalentrichter, den F. Pilz[3]) beschreibt, soll bei der Einführung der Substanz in den Kolben einen Verlust an derselben vermeiden. Er besteht aus einem an Stelle der einen Wagschale zu benutzenden Trichter, dessen Öffnung durch einen Zapfen verschlossen ist. Die Entleerung in einen Kolben erfolgt durch Heben des Zapfens.

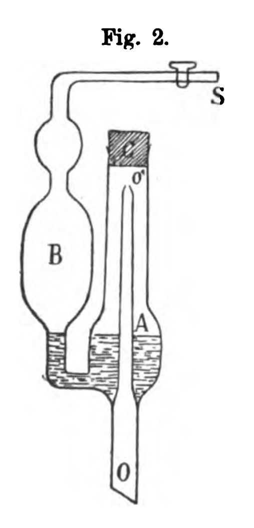
---

1) Pharm. Centralhalle, **44**, 539.
2) Vergl. diese Zeitschrift, **42**, 313.
3) Stahl und Eisen **23**, 573.

Über Flüssigkeitsbäder zu Schmelzpunktsbestimmungen berichtet Heyward Scudder[1]). Zu Schmelzpunktsbestimmungen bis 325° wird eine Mischung von 7 Gewichtsteilen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 mit 3 Gewichtsteilen Kaliumsulfat empfohlen. Zur Bereitung des Gemenges werden Schwefelsäure und Sulfat 5 Minuten zusammen zum Sieden erhitzt. Verwendet man 6 Teile Schwefelsäure auf 4 Teile Sulfat, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur weiche Masse, die von 60—100° schmilzt und über 365° siedet. Statt des neutralen Kaliumsulfats kann auch das saure Salz zur Herstellung der Mischungen verwendet werden, man muss in diesem Falle aber das richtige Verhältnis zwischen Säure und Salz ausrechnen, um die entsprechenden Mischungen zu erhalten. Dieselben halten sich sehr gut, sollten sie sich aber einmal färben, so kocht man mit einigen Tropfen Salpetersäure oder einem Körnchen Salpeter. Da es ab und zu, jedoch selten, vorkommt, dass die Mischungen fest werden, so empfiehlt der Verfasser in solchen Fällen ein erneutes Aufkochen; dasselbe geschieht zweckmäſsig auch dann, wenn das betreffende Bad während längerer Zeit unbenutzt blieb.

Für Temperaturen von 360—600° empfiehlt Scudder Zinkchlorid, welches bei ungefähr 250° schmilzt und von Booth als sehr geeignet gefunden wurde. Nach dem Gebrauch giesst man das Chlorid zweckmäſsig aus, weil sonst das betreffende Gefäss in den meisten Fällen zerspringt. Eine Belästigung durch saure Dämpfe ist bei dem Zinkchlorid nicht vorhanden, die oben angegebenen Mischungen haben dagegen die gleiche Unannehmlichkeit wie Schwefelsäure allein bei höheren Temperaturen.

Fig. 2.



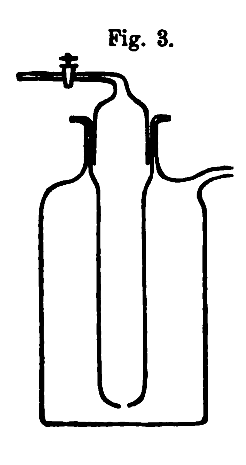
Einen neuen Gaswaschapparat, der auch als Sicherheitsrohr dienen kann, beschreibt H. Vigreux[2]). Die Vorrichtung ist aus Fig. 2 ersichtlich und besteht aus dem Rohr A, das mit dem inneren Rohr O verschmolzen ist. B ist ebenfalls mit Rohr A verbunden, letzteres trägt oben einen Stopfen C, nach dessen Entfernung die Waschflüssigkeit eingefüllt wird. Die Vorrichtung kann durch O mit irgend einem Gasentwicklungsapparat verbunden

[1]) The Journal of the American chemical Society **25**, 161.

[2]) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3. série) **29**, 841.

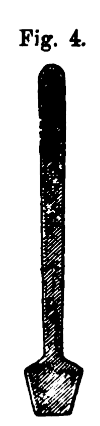
werden. Die Gase treten durch O O′ nach A, drücken die Flüssigkeit nach B und treten durch B und S aus. Tritt aus irgend einem Grunde, durch Absorption oder durch Abkühlung, aus B Flüssigkeit nach A, so kann diese, selbst bei ihrem höchsten Stand in A, nicht nach O′ gelangen, ein Zurücktreten der Flüssigkeit in den Gasentwickler ist somit ausgeschlossen. Der Apparat, welcher von dem Verfasser noch in zwei Modifikationen beschrieben wird, kann natürlich auch so benutzt werden, dass man das Gas von S aus einleitet.

Fig. 3.



Einige Laboratoriumsapparate beschreibt Hans Kreis[1]). Zur Entwicklung von Chlorgas aus Chlorkalkwürfeln bedient sich der Verfasser der in Fig. 3 wiedergegebenen Vorrichtung. Sie besteht aus der äusseren 2 *l* fassenden Flasche, in deren Hals der innere, 20 *cm* lange, unten mit einer 5 *mm* weiten Öffnung versehene Zylinder eingeschliffen ist. In den Zylinder, welcher die Chlorkalkwürfel aufnimmt, ist die Haube mit dem Hahnrohr eingeschliffen. Die Schliffe müssen gut eingefettet sein, und die Salzsäure darf keine Schwefelsäure enthalten, weil durch Gipsbildung die kleine Öffnung des Zylinders leicht verstopft werden kann. Der Apparat wird von der Firma Morin und Sohn in Basel angefertigt.

Fig. 4.



Zum Sedimentieren benutzt Kreis ein gewöhnliches Sedimentierglas, in das er nach dem Absetzen eines Niederschlags den in Fig. 4 abgebildeten Stöpsel einführt, worauf die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird.

Zum Nachweis von Fluorwasserstoff empfiehlt Kreis statt der üblichen Benutzung eines mit Wachs überzogenen Uhrglases mit Einritzungen eine Bleiplatte mit kreisrunder, etwa 0,5—1 *cm* weiter Öffnung und einer für einen Platintiegel passenden Rinne, so dass beim Auflegen der Scheibe auf den Tiegel ein gutes Schliessen erzielt wird. Auf die Öffnung der Platte legt man eine kleine Glasplatte, zum Beispiel einen Objektträger, und lässt so den Fluorwasserstoff direkt auf den unbedeckten Teil dieser Platte einwirken.

[1]) Chemiker-Zeitung **27**, 281.

Über Reinigung und Bestimmung des Jods berichtet Abr. Gross[1]). Der Verfasser fand, dass die Stas'sche Methode das reinste Jod liefert, dass aber die Angaben dieses Autors bezüglich der Löslichkeit des Jods in Jodkalium nicht richtig sind. Gross benutzte zur Lösung von 4 Teilen Jod 2 Teile Jodkalium in 2 Teilen Wasser, Stas gibt dagegen an, auf 4 *kg* Jod eine Lösung von 1 *kg* Jodid in 1 *kg* Wasser verwendet zu haben. Bezüglich des Trocknens von feuchtem, beziehungsweise gewaschenem Jod gibt der Verfasser der Wasserentziehung über Schwefelsäure den Vorzug. Das nach verschiedenen Methoden gereinigte Jod, wurde in Zinkjodid übergeführt und mit Silbernitrat, bei Gegenwart von Kaliumchromat, titriert.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Über alte und neue Reaktionen des Ozons berichten C. Arnold und C. Mentzel[2]). Jodzinkstärkelösung oder Jodkaliumstärkelösung, sowie Guajaktinktur bläuen sich mit Ozon in gleicher Weise wie mit gasförmigem Chlor, Brom und Stickstoffdioxyd, sind also zur Charakterisierung es Ozons nicht brauchbar. Wasserstoffsuperoxyd soll diese Reagenzien ebenfalls bläuen, dies trifft aber bei Guajaktinktur nur bei vorherigem Zusatz von Ferrosulfatlösung zu. Eine frisch bereitete 10prozentige Lösung von Guajakharz in 50prozentiger wässeriger Chloralhydratlösung ist viel empfindlicher gegen Ozon als eine Lösung in anderen Lösungsmitteln.

Die Houzeau'sche Reaktion, welche allgemein als bestes Unterscheidungsmittel des Ozons von Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd und Wasserstoffsuperoxyd (die Abwesenheit von Ammoniak vorausgesetzt) angeführt wird und auf der Bläuung von rotem, mit Jodkaliumlösung getränktem Lackmuspapier durch das aus dem Jodkalium frei werdende Kaliumhydroxyd beruht, ist wegen des Stärkegehalts der Papiere vollkommen unbrauchbar. Auch beim Einleiten von Ozon in eine wässerige, mit Lackmustinktur versetzte Jodkaliumlösung lässt sich die Houzeau'sche Reaktion nicht verwerten, weil der Lackmusfarbstoff durch Ozon ver-

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **25**, 987.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 1324.

ändert wird. Die Houzeau'sche Reaktion hat sich dagegen unter Anwendung anderer Indikatoren, wie Phenolphtaleïn, Rosolsäure und Fluoreszeïn als brauchbar erwiesen. Bei Anwendung von Phenolphtaleïn ist die Gegenwart von Ozon durch eine vorübergehende Rotfärbung charakterisiert, welche mit Chlor, Brom und Stickstoffdioxyd nicht eintreten kann. Zum Befeuchten des Papiers eignet sich am besten eine 15 prozentige, wässerige Jodkaliumlösung, der man so viel einer einprozentigen, alkoholischen Phenolphtaleïnlösung zusetzt, dass deutliche Opaleszenz eintritt. Man darf das Papier nicht länger der Einwirkung des Ozons aussetzen, als notwendig ist, um die rote Farbe zu erkennen, denn diese verschwindet allmählich wieder. Dieser Übelstand macht sich namentlich beim Einleiten in die angegebene Lösung bemerkbar; die Flüssigkeit wird hierbei nicht lebhaft gefärbt, und die rote Farbe macht nach kurzem Stehen einer gelben Färbung Platz.

Bei Anwendung von Rosolsäure befeuchtet man Filtrierpapier mit einer einprozentigen alkoholischen Rosolsäurelösung, welche auf 1 *cc* einen Tropfen einer 15 prozentigen Jodkaliumlösung enthält. Die Gegenwart von Ozon wird durch eine lebhafte Rötung angezeigt, welche beständiger ist als die mit Phenolphtaleïn erzeugte Rötung und daher den Unterschied zwischen Ozon einerseits und Chlor, Brom und Stickstoffdioxyd andererseits schärfer hervortreten lässt. Beim Einleiten von Ozon ist die Rosolsäurejodkaliumlösung gleichfalls vorzuziehen; die Rötung tritt namentlich deutlich nach dem Ausschütteln des Jods mit Chloroform hervor.

Bei der Anwendung von Fluoreszeïn als Indikator führt man die Reaktion auf schwarzem Papier aus, welches man nach einander mit einer nicht zu schwachen Fluoreszeïnlösung und mit einer einprozentigen Jodkaliumlösung befeuchtet hat. Ozon ruft eine deutliche grüne Fluoreszenz hervor, die namentlich an den Stellen sichtbar ist, wo die Flüssigkeit sich angesammelt hat. Beim Einleiten von Ozon ist Fluoreszeïn nicht zu empfehlen.

Das in vielen Lehrbüchern angegebene Thalliumhydroxydul und auch das vielseitig empfohlene Tetramethylparaphenylendiamin sind zur Charakterisierung des Ozons nicht geeignet; ebenso haben sich Silberblech oder Silbermünzen als unbrauchbar erwiesen.

Im Gebrauch der drei Phenylendiamine, welche G. Erlwein und Th. Weyl[1]) in neutraler und alkalischer Lösung zur Unterscheidung

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 113 (1901).

von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd empfohlen haben, konnten die Verfasser keinen Vorzug erblicken, wenn in der von Erlwein und Weyl angegebenen Weise verfahren wurde. Mit p-Phenylendiamin lassen sich indessen Unterschiede in den Reaktionen mit verschiedenen Gasen erzielen, wenn man als Lösungsmittel verdünnte Essigsäure oder besser Kaliumazetat (Liq. Kal. acet. Deutsch. Arz. B. IV) benutzt. Mit der essigsauren Lösung befeuchtetes Papier gibt keine besonders charakteristischen Reaktionen: Ozon färbt gelbbraun, Stickstoffdioxyd anfangs grün, später rotbraun, Wasserstoffsuperoxyd allmählich dunkelbraun, Chlor und ebenso Brom grün bis braun, Ammoniak ist ohne Einwirkung. Mit der Kaliumazetatlösung befeuchtetes Papier färbt sich mit Ozon anfangs etwas grünlich, nach längerer Einwirkung braun, mit Stickstoffdioxyd blau, mit Wasserstoffsuperoxyd rotviolett, mit Chlor und Brom blauviolett bis blau, mit Ammoniak schwach rosa.

Die Verfasser haben ihre Versuche dann weiter auf andere Verbindungen ausgedehnt und im Benzidin und Tetramethyl-p, p'-diamidodiphenylmethan geeignete Reagenzien zur Unterscheidung des Ozons von anderen Gasen gefunden. Benzidinpapier, hergestellt durch Tränken von Filtrierpapier mit einer gesättigten alkoholischen Benzidinlösung, färbt sich nur mit Ozon direkt braun, von Stickstoffdioxyd und Brom wird es blau, von Chlor vorübergehend blau, dann rotbraun gefärbt, und reagiert nicht mit Wasserstoffsuperoxyd, Blausäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Indessen kann man Benzidinpapier bei Gegenwart von Kupfersulfat auch als empfindliches Reagens auf Blausäure verwenden, wenn man Filtrierpapier zunächst mit einer sehr verdünnten, kaum bläulichen Kupfersulfatlösung befeuchtet und darauf mit der alkoholischen Benzidinlösung. Es tritt erst eine Braunfärbung ein, welche bei Gegenwart von Blausäure einer schön blauen Farbe Platz macht. Zum Nachweis der Alkalicyanide muss man deren wässerige Lösung mit so viel einer 10 prozentigen Kupfersulfatlösung versetzen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, während bei Alkalithiocyanaten eine Spur Kupfersulfatlösung genügt; in beiden Fällen tritt mit Benzidin eine Blaufärbung, beziehungsweise ein blauer Niederschlag ein.

Ebenso eignet sich die alkoholische Benzidinlösung bei Gegenwart von Kupfersulfat zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds, besonders in Fällen, wo fast alle bisher gebräuchlichen Reagenzien versagen. Man versetzt 10 *cc* der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Tropfen

10 prozentiger Kupfersulfatlösung und fügt allmählich tropfenweise so viel einer gesättigten alkoholischen Benzidinlösung hinzu, bis eine schwache Trübung sichtbar ist. Vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd gibt sich alsdann beim Schütteln durch einen blauen Niederschlag zu erkennen. Zu Lösungen, die mehr als $^1/_{10}$ Prozent Wasserstoffsuperoxyd enthalten, setzt man zweckmäfsig die Benzidinlösung nicht tropfenweise, sondern gleich im Überschusse hinzu.

Noch vorteilhafter als das Benzidin hat sich das Tetramethyl-p-, p'-diamidodiphenylmethan [1]) erwiesen. Papierstreifen, getränkt mit der alkoholischen Lösung dieser Verbindung, färbten sich mit Ozon violett, mit Stickstoffdioxyd strohgelb, mit Brom und Chlor tief blau. Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt keine Reaktion ein, auch nicht auf Zusatz von Kupfersulfat, dagegen färbt sich das zuvor mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung getränkte Papier mit Blausäure schön blau. Gegen Alkalicyanide und Alkalithiocyanate verhält sich die Verbindung genau wie Benzidin.

Die Empfindlichkeit der Reaktion lässt sich durch Zusatz von essigsaurem Kali zur alkoholischen Lösung etwas steigern, ohne dass eine Änderung der verschiedenen Färbungen eintritt. Energischer als essigsaures Kali wirkt freie Essigsäure, doch darf der Gehalt an Essigsäure eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da sonst die durch Ozon bedingte Färbung von Rotviolett in Blau übergeht. Wenn Chlor und Brom aber von vornherein ausgeschlossen sind, lässt sich die Lösung in verdünnter Essigsäure sehr gut zum Nachweis geringer Mengen von Ozon verwerten.

In einer neueren Mitteilung empfehlen C. Arnold und C. Mentzel [2]) als Lösungsmittel für Tetramethyl-p, p'-diamidodiphenylmethan, das nachstehend stets Tetrabase genannt wird, Methylalkohol statt Äthylalkohol zu verwenden. Hierdurch wird die Intensität der Reaktion gesteigert, und es lassen sich reinere Farbentöne erzielen.

Die Verfasser hatten die beschriebenen Reaktionen mit Ozon ausgeführt, das aus Luft, beziehungsweise Sauerstoff, durch dunkle elektrische Entladung oder mit Hilfe von Phosphor hergestellt war. Merkwürdigerweise zeigte das aus Superoxyden, Persulfaten, Perkarbonaten und Permanganat erzeugte Ozon gegen die beiden letztgenannten Reagenzien

---

1) Diese Verbindung wird von Theodor Schuchardt, Görlitz, in den Handel gebracht.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 35, 2902.

ein abweichendes Verhalten. Wie sich nun ergeben hat, ist diese Erscheinung auf eine Verunreinigung des verwendeten Baryumsuperoxyds durch Nitrit zurückzuführen, zum Teil aber auch durch die nachteilige Wirkung der auftretenden Säuredämpfe bedingt. Das aus dem verunreinigten Superoxyd entwickelte Ozon enthielt Salpetrigsäureanhydrid, welches die abweichenden Färbungen hervorrief. Reines Baryumsuperoxyd lieferte beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure ein Ozon, welches eine rotviolette Färbung erzeugt, die schliesslich durch die Wirkung der auftretenden Säuredämpfe vom Rande her in Blau übergeht. Die Reaktion kann also auch zur Prüfung des Ozons auf Reinheit benutzt werden.

Wie Schwefelsäuredämpfe bewirken auch andere Säuredämpfe bei Gegenwart von Ozon Blaufärbung. Die störende Wirkung der Säuredämpfe lässt sich abschwächen oder aufheben durch einen Zusatz geringer Mengen einer schwachen Base, wie Ammoniak, Pyridin etc., zur methylalkoholischen Lösung der Tetrabase. Am besten verwendet man eine Lösung der Tetrabase, welche in 10 *cc* 3—4 Tropfen Ammoniak enthält, und befeuchtet damit den Papierstreifen, wenn nötig, wiederholt. Der Ammoniakzusatz ist namentlich wichtig, wenn es sich um die Erkennung von Ozon neben ganz minimalen Mengen Chlor bei Gegenwart von Säuredämpfen handelt. Während nämlich in solchem Falle beide Färbungen mit der Tetrabase blauviolett sind, bewirkt ein Zusatz von Ammoniak zum Reagens, dass die Reaktion, namentlich bei mehrmaligem Befeuchten, bei kleineren Chlormengen nicht mehr eintritt.

Die Tetrabase eignet sich auch zum Nachweis von Ozon in Brunnen- und destilliertem Wasser, indessen stimmt die Färbung wegen der geringen Ozonmenge nicht mit der auf dem Papierstreifen durch Ozongas erhaltenen überein, sondern ist bläulich; erst bei langem Durchleiten von Ozon tritt die violette Farbe auf. Die Färbung wird bedeutend gehoben durch Anwesenheit von Cuprisulfat, Silbernitrat oder Manganosulfat, doch verhindert ein grosser Überschuss der Tetrabase den Eintritt der Reaktion.

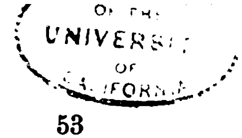
Sicher und scharf ist folgendes Verfahren: Zu 1 bis 2 *cc* einer 2 prozentigen Silbernitrat- oder einer 10 prozentigen Manganosulfatlösung setzt man 1 bis 2 Tropfen der gesättigten Lösung der Tetrabase in Methylalkohol und erst hierauf 25 bis 35 *cc* der zu prüfenden Flüssigkeit, worauf deutliche, schöne Bläuung eintritt, die nach einiger Zeit verblasst.

Wasserstoffsuperoxyd gibt keine Bläuung, salpetrigsaure Salze und salpetrige Säure geben höchstens grünlichgelbe Färbung, Chlor oder Brom enthaltendes Wasser eine rötliche Flüssigkeit. Wenn indessen nur so geringe Mengen von Chlor oder Brom in der Flüssigkeit enthalten sind, dass sie sich mit Silbernitrat nicht mehr sofort erkennen lassen, tritt ebenfalls Bläuung ein; ferner gibt noch eine kaum mehr gefärbte Lösung von Permanganaten, sowie von minimalen Mengen Cerisulfat die gleiche Färbung wie Ozonwasser. Die Unterscheidung dieser Lösungen von Ozonwasser ist möglich, wenn man mit einer frisch bereiteten, gesättigten Ferrosulfatlösung bei Anwesenheit von Manganosulfat- oder Silbernitratlösung versetzt; die Tetrabase zeigt alsdann nur mit Ozon eine Blaufärbung.

Mit Hilfe der Tetrabase gelingt es weiter, Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd im Wasser nachzuweisen. Nachdem man sich nach einer der obigen Methoden von der Gegenwart des Ozons überzeugt hat, prüft man eine zweite Probe der Flüssigkeit, wie früher beschrieben, mit Benzidin und Cuprisulfat auf Wasserstoffsuperoxyd. Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wird ein deutlicher blauer Niederschlag auftreten, ist dagegen kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern nur Ozon in der Flüssigkeit, so erhält man höchstens eine rötlichgelbe Färbung. Handelt es sich um den Nachweis von Spuren Wasserstoffsuperoxyd im Brunnenwasser, so muss man die Menge des Cuprisulfats auf 2 bis 3 Tropfen einer 10 prozentigen Lösung vermehren und dasselbe zuletzt zu der mit 2 bis 3 Tropfen Benzidinlösung versetzten Mischung hinzufügen. Nach einigen Minuten tritt beim Schütteln ein bläulicher oder blauer Niederschlag auf.

Die Verfasser bestätigen auf Grund ihrer Beobachtungen die älteren Angaben, dass Ozon im Wasser nicht in Wasserstoffsuperoxyd übergeht; beide reagieren in wässriger neutraler Lösung nicht auf einander.

Arnold und Mentzel besprechen sodann die Darstellung des Ozons zu Demonstrationszwecken: die Bildung durch dunkle elektrische Entladung, die Bildung mit Hilfe von Phosphor und die Bildung aus Permanganaten, Persulfaten und Superoxyden mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei der letzten Darstellungsweise wird eine ausgiebige Ozonentwicklung nur erhalten, wenn man in einen 1 bis 2 *l* fassenden Glaskolben 15 bis 20 *cc* Schwefelsäure bringt und hierauf 3 bis 6 *g* der mit 3 Teilen Seesand vorher fein verriebenen, sauerstoffreichen Materialien, ohne zu erwärmen, unter Umschwenken einträgt; nach



dieser Methode verläuft auch die Darstellung aus Kaliumpermanganat ganz gefahrlos. Selbstverständlich ist zur Darstellung von reinem Ozon auch reine Schwefelsäure zu verwenden.

G. W. Chlopin[1]) hat, wie bereits berichtet, als empfindliches Reagens auf Ozon den von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin dargestellten Farbstoff Ursol D vorgeschlagen. Er empfiehlt mit dem Farbstoff getränktes Reagenspapier zu verwenden.

Die Reaktion mit Ursolpapier ist auch von Arnold und Mentzel studiert worden. Dieselben konnten jedoch nur mit säurehaltigem Ozon die angegebene violette bis dunkelblaue Ozonreaktion erhalten, reines, säurefreies Ozon, wie es durch dunkle elektrische Entladung oder mit Hilfe von Phosphor erhalten wird, zeigte dagegen nur eine vorübergehende schwache Bläuung, und sogleich darauf intensive Gelb- und Braunfärbung. In salpetrigsäureanhydri-, oder in chlor-, beziehungsweise bromhaltiger Luft ergaben sich blaue bis violette Färbungen. Chlopin hat demnach eine Reaktion des verunreinigten Ozons für die Reaktion des reinen Ozons gehalten, und es kann nach den Beobachtungen von Arnold und Mentzel das Ursol D nicht als Spezialreagens auf Ozon empfohlen werden.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Identifizierung organischer Säuren durch ihre Toluide hat Heyward Scudder[2]) die Methode von Petersen[3]) auf folgende Weise modificirt: In ein Reagensglas, in welchem sich 1 bis 1,2 *g* p-Toluidin und 0,3 bis 0,4 *g* konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,2 befinden, gibt man ungefähr 0,4 *g* des Natronsalzes der Säure. Das Reagensglas wird mittels einer Klammer so in eine passende

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **5**, 504; vergl. diese Zeitschrift **42**, 757.

[2]) American chemical Journal **29**, 511.

[3]) Annalen der Chemie **107**, 331.

Öffnung einer Asbestplatte eingehängt, dass nur der Boden desselben von der Flamme berührt wird, und die Wände vor Überhitzung geschützt sind. Man erhitzt über kleiner Flamme ungefähr 1 Stunde, wobei die Temperatur so reguliert wird, dass die Toluidindämpfe sich in halber Höhe des Röhrchens kondensieren. Das gebildete Toluid wird am besten durch Kristallisation aus Benzol oder Petroläther gereinigt, bis die Kristalle eine weisse Farbe besitzen.

Die Ausbeute ist gut. Wird weniger Natronsalz angewandt, so ist die Salzsäuremenge entsprechend zu verringern; von dem p-Toluidin jedoch ist nicht weniger als 0,5 *g* anzuwenden, da sonst beim Sieden leicht Überhitzung am Boden des Reagensglases eintreten kann.

Die Reaktion ist allgemein anwendbar. Bei Ameisensäure erhält man hauptsächlich Oxaltoluid statt Formtoluid.

Hat man eine flüchtige Säure, so erhält man die für die Reaktion notwendige Menge des Natronsalzes, indem man die Säure in eine mit Phenolphtaleïn versetzte Lösung von 0,12 bis 0,14 *g* Ätznatron in 3 *cc* Wasser destilliert, bis die Rotfärbung verschwindet, und das Destillat alsdann zur Trockene verdampft. Natriumchlorid oder Natriumsulfat beeinflussen die Reaktion nicht.

Bei festen Säuren oder Säuren mit hohem Siedepunkt kann man statt des Natronsalzes direkt 0,1 *g* der freien Säure mit p-Toluidin und Salzsäure erhitzen. Letztere ist zur Beschleunigung der Reaktion erforderlich. Bei Säuren jedoch, die in der Hitze leicht Anhydride bilden, wie Oxalsäure, ist die Gegenwart der Salzsäure nicht nötig.

Auch andere Salze, wie Baryum- Calcium- oder Ammoniumsalze lassen sich in gleicher Weise zur Reaktion verwenden.

Über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Osmiumtetroxyd hat O. Neubauer[1]) eingehende Untersuchungen ausgeführt und gefunden, dass alle ungesättigten Säuren mit diesem Reagens Schwarzfärbung geben. Diese Reaktion wurde bisher nur bei den oleïnhaltigen Fetten, nicht aber bei reinem Palmitin und Stearin beobachtet. Die gesättigten Säuren bleiben unverändert. Dasselbe Verhalten zeigen die gesättigten und ungesättigten Alkohole, Aldehyde und Ketone, so dass also Osmiumtetroxyd ein Reagens auf Verbindungen mit doppelter und dreifacher Bindung darstellt.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 1036.

Auf Benzol, Phtalsäure, vollständig hydrierte Benzolderivate und die Kampherarten wirkt Osmiumtetroxyd nicht ein. Unvollständig hydrierte Benzolverbindungen und Terpene dagegen geben, wie die ungesättigten Verbindungen, mit dem Reagens Schwarzfärbung.

Uransalze als Reagenzien auf Phenole empfiehlt N. A. Orlow[1]). Essigsaures Uran in wässeriger oder schwach alkoholischer Lösung liefert, ähnlich wie die Eisensalze, mit den Phenolen Farbenreaktionen, und zwar geben Pyrogallol, Hydrochinon, Pyrokatechin, Gallussäure, Salicylsäure und Morphium eine intensive, braunrote oder dunkelbraune, Phenol, Eugenol, Kresol, Resorzin, Phlorogluzin, α- und β-Naphtol und Guajakol eine schwache, orangegelbe oder orangerote Färbung. Die schon von Lamal[2]) angegebene Farbenreaktion des Morphiums beruht nach dem Verfasser auf dessen Phenolcharakter. Thymol gibt keine Reaktion.

Reaktionen des Pinakolins und Pinakons führt G. Denigès[3]) an. Erhitzt man einen Tropfen Pinakolin auf dem Wasserbade mit 5 *cc* von Denigès' Quecksilberreagens[4]), so tritt eine gelbe Färbung auf, nach kurzer Zeit setzt sich ein gelber Niederschlag ab.

Diese Reaktion, welche durch die Gruppe $CH_3.CO$ bedingt ist, bestätigt somit die Ketonformel des Pinakolins $CH_3.CO.C(CH_3)_3$.

Fügt man zu einem Tropfen einer Pinakolinsuspension in Wasser mehrere Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung, gibt wenige Tropfen einer Ätznatronlösung und schliesslich, nach einigen Sekunden, einen geringen Überschuss von Eisessig hinzu, so erhält man eine intensive, karminrote Farbe.

Eine Auflösung von Jod in Jodkalium liefert mit Pinakolin, welches in schwach alkalischem Wasser suspendirt ist, Jodoform.

Pinakon gibt keine der eben erwähnten Reaktionen; es lässt sich jedoch leicht in Pinakolin überführen, wenn man etwa 0,5 *g* mit 5 *cc* verdünnter, zehnprozentiger Schwefelsäure destillirt.

Diese Destillation lässt sich auch vermeiden, wenn man wenige Tropfen Pinakon mit 1 oder 2 Tropfen Schwefelsäure behandelt, dann einen Tropfen Wasser hinzufügt, auf dem Wasserbad erhitzt und schliesslich mit 1 *cc* Wasser verdünnt.

---

1) Pharmazeft. Journ. **41**, 267; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **6**, 417.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 275.

3) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **29**, 597.

4) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 416.

Um Spuren Pinakon nachzuweisen, mischt man 2 *cc* Wasser, 2 *cc* des Merkurisulfatreagens' und auf je 2 *mg* Pinakon 1 Tropfen einer 1 prozentigen Kaliumpermanganatlösung und erwärmt auf dem Wasserbad. Das Kaliumpermanganat wird rasch entfärbt, indem das Pinakon zu Azeton oxydiert wird, welch' letzteres den charakteristischen Quecksilberniederschlag liefert.

Über eine neue Farbenreaktion des Thiophens berichtet Hans Kreis[1]). Löst man Thiophen und Thallin (Tetrahydro-p-oxychinolinmethyläther) im Verhältnis von 1 : 100000 in Petroläther und schüttelt die Lösung mit zwei Volumteilen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4, so tritt eine Violettfärbung der letzteren auf, welche allmählich in rot und gelb übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe, weshalb die Reaktion mit schwächerer Salpetersäure nicht eintritt, während stärkere Salpetersäure Verschmierung verursacht.

Durch die Reaktion lassen sich in gleicher Weise kleinste Mengen Thiophen oder Thallin nachweisen; andere Alkaloide reagieren mit Thiophen nicht.

Den Nachweis der Hauptverunreinigungen im Anthrazen, nämlich des Carbazols und des Phenanthrens, führt H. Behrens[2]) auf folgende Weise aus:

Zum Nachweis des Carbazols wird das Anthrazen erschöpfend mit Essigäther extrahiert, die Lösung zur Trockne verdampft, und der Rückstand wieder in wenigen Tropfen Essigäther aufgenommen. Der beim Verdunsten hinterbleibende Rückstand besteht aus Anthrazen und Carbazol, welch' letzteres sich hauptsächlich am Rande abgesetzt hat. Behandelt man dieses mit Nitrobenzol und wenig Phenanthrenchinon, so entstehen charakteristische, kupferfarbige Täfelchen.

Will man auf Phenanthren prüfen, so zieht man das Anthrazen mit Benzol aus und weist dasselbe mittels einer Lösung von α-Dinitrophenanthrenchinon in Nitrobenzol nach.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung der Halogene, zunächst des Jods, benutzen H. Baubigny und G. Chavanne[3]) ein Gemenge von Kaliumbichromat,

---

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, 523.

[2]) Rec. des trav. chém. des Pays-Bas tome **22**, Heft 2 und 3 S. 252; durch Chem. News **88**, 11.

[3]) Comptes rendus **136**, 1197.

Silbernitrat und konzentrierter Schwefelsäure. Durch dieses werden die organischen Substanzen vollkommen oxydiert, trotz der Anwesenheit des Silbernitrats werden Chlor und Brom in Freiheit gesetzt, während das Jod in Jodsäure übergeführt wird.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in ein 150—200 *cc* fassendes Kölbchen 40 *cc* konzentrierte Schwefelsäure von 1,84 spezifischem Gewicht. Unter mäfsigem Erwärmen löst man in derselben 1—1,5 *g* Silbernitrat; die Menge desselben richtet sich nach dem vorhandenen Halogengehalt in der zu analysierenden Substanz. Hierauf löst man unter weiterem Erwärmen in dem Gemenge noch 4—8 *g* gepulvertes Kaliumbichromat auf. Nach dem Erkalten lässt man in das Gemenge die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanzmenge hinein gleiten. Durch Umschütteln wird das Röhrchen zertrümmert und in dem vereinigten Gemenge beginnt schon die Oxydation in der Kälte. Zweckmäfsig wird aber die Reaktion durch Erwärmen unter stetem Umschütteln befördert. Man geht aber nicht über 150—170°. Sobald eine Sauerstoffentwicklung beginnt, welche bei circa 180° eintritt, hört man mit dem Erhitzen auf; nach circa 4—5 Minuten langem Umschütteln ist die vollständige Umsetzung beendet.

Nach dem Erkalten verdünnt man mit 140—150 *cc* Wasser und reduziert die Chromsäure und Jodsäure durch eine konzentrierte wässerige Lösung von schwefliger Säure. Das in der Lösung vorhandene jodsaure Silber wird hierdurch zu Jodsilber reduziert, welches unter diesen Bedingungen ganz unlöslich ist.

Haben sich nach dem Verdünnen der Lösung mit dem Jodat auch orange gefärbte Kristalle von Silberchromat abgeschieden, so erwärmt man zuerst mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, wobei das Silberchromat in Lösung geht, und vollzieht dann erst die Reduktion mit schwefliger Säure.

Bei Anwendung von zu viel schwefliger Säure tritt auch häufig eine Reduktion des Silbersulfats zu Silber ein. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure (1 Volumen Salpetersäure von 36° Bé. und 3 Volumen Wasser) geht das Silber in Lösung. Das nunmehr reine Jodsilber kann abfiltriert und nach dem Auswaschen etc. zur Wägung gebracht werden. Die angeführten Beleganalysen sind recht befriedigende.

Für die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Kjeldahl bedient sich G. Denigès[1]) eines sehr einfachen Verfahrens.

Der Aufschluss darf in diesem Falle nicht in Gegenwart von Metallen, respektive Metalloxyden, ausgeführt werden. Der Verfasser hat an Stelle derselben schon früher das Kaliumoxalat[2]) empfohlen.[3])

Die Substanz wird unter Anwendung von möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure (circa 10 *cc*) aufgeschlossen, man setzt das Erhitzen nach dem Farbloswerden der Flüssigkeit fort, bis nur noch 3—4 *cc* zurückgeblieben sind. Man verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisiert die Lösung, die ausser Ammonsulfat noch freie Schwefelsäure und Kaliumsulfat enthält, nach dem Erkalten genau mit Natronlauge unter Anwendung von Lackmus oder Resazurin als Indikator. Fügt man zu dieser neutralisierten Lösung eine bestimmte überschüssige Menge Normalalkalilösung (= a *cc*) und erhitzt diese Flüssigkeit eine genügende Zeit lang zum Sieden, so ist alles Ammoniak aus derselben entfernt und die an das Ammoniak gebundene Säure ist nunmehr an das äquivalente Alkali gebunden.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,NH_3.$$

Fügt man nun nach dem Vertreiben des Ammoniaks die gleiche Menge (a *cc*) Normalsäure hinzu und titriert dann nach Zusatz von Phenolphtaleïn die überschüssige Säure mit Normallauge zurück, so entsprechen die verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge dem vorhanden gewesenen Ammoniak, respektive Stickstoff[4]).

$$1\,cc \text{ Norm.-Lauge} = 0{,}017\,g\ NH_3 = 0{,}014\,g\ N.$$

---

[1]) Bull. de la soc. de pharm. de Bordeaux **43**, 82.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 326.

[3]) Der Aufschluss kann aber auch hier nach dem Gunningschen Vorschlage unter Zusatz von Kaliumsulfat allein ausgeführt werden.

P. D. u. A. O.

[4]) Auf dem gleichen Prinzipe beruht ein schon früher empfohlenes Verfahren zur Bestimmung von freiem Alkali in gefärbten dunklen Flüssigkeiten. Man destilliert nach Zusatz von überschüssigem Ammoniumsalz und bestimmt im Destillate das übergegangene äquivalente Ammoniak. Auch kann man eine sehr genaue Titerstellung von Normallaugen auf die obige Umsetzung basieren. Man destilliert unter Zusatz von Ammoniumchlorid, fängt das Ammoniak in verdünnter Salzsäure auf und bringt nach dem Abdampfen und Trocknen das Ammoniumchlorid zur Wägung. P. D. u. A. O.



Die Methode hat den Vorzug, dass sie auch die Bestimmung geringer Stickstoffmengen gestattet; in diesem Falle wendet man nur statt der Normallösungen von Alkali und Säure solche von $^1/_{10}$ Normalität an[1]).

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Bei der Trennung der flüchtigen Fettsäuren nach der von Wechsler[2]) angegebenen Methode erhielt A. Crossley[3]) keine guten Resultate. Das Wechslersche Verfahren kann daher der Verfasser für die Trennung von Gemengen obiger Säuren nicht für genügend erachten.

Zur Bestimmung der Kresole hat R. Clauser[4]) Versuche über das Bromierungsverfahren[5]) angestellt. Die Versuche schliessen sich wie die von Ditz und Cedivoda an eine frühere gemeinsame Bearbeitung der Frage durch den Verfasser und Ditz an. Clauser zeigt in ausführlicher Weise, dass der Einfluss von Zeit, Konzentration und Überschuss des einen oder anderen Reagens' von erheblichem Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ist, bei der neben der Bromierung leicht auch Oxydation eintreten kann. Es lässt sich aus diesen Gründen die Koppeschaarsche Phenolbestimmungsmethode nicht ohne weiteres auf die Kresole übertragen. Als Beispiel, wie man trotzdem die Schwierigkeiten überwinden kann, gibt der Verfasser folgende Vorschrift zur Bestimmung des Orthokresols. Man arbeitet in einer Verdünnung von 1 : 30000 resp. 1 : 40000 und fügt so viel Kaliumbromidbromatlösung hinzu, dass auf 1 Molekül Kresol 6 Atome Brom kommen. Man säuert mit 50 *cc* verdünnter Schwefelsäure an und wartet, bis durch Bildung von Bromoxylverbindung eine Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt, was gewöhnlich nach 5 Minuten der Fall ist. Alsdann wird sofort Jodkaliumlösung hinzugefügt und so die weitere Bromeinwirkung unterbrochen; nach $^1/_2$ stündiger Einwirkung wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

---

[1]) Die von Denigès angegebene Methode eignet sich natürlich auch zur Analyse von Ammonsalzen und Ammoniak überhaupt. Die neutralisierten Lösungen dürfen selbstverständlich keine Substanzen enthalten, welche beim Kochen mit Normalalkali Zersetzung erleiden. P. D. u. A. O.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 607.

[3]) Proc. chem. soc. **174**, 21; durch Journ. of the soc. of chem. Ind. **16**, 263.

[4]) Österr. Chem.-Zeitung **2**, 585.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 490.

Zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd macht Duyk[1]) die mit Wasser zu gleichen Teilen verdünnte Lösung mit Ammoniak alkalisch, fügt noch etwas Natriumkarbonat hinzu und destilliert, bis etwa 100 *cc* Destillat erhalten sind. Letzteres wird mit Schwefelsäure neutralisiert und nochmals destilliert. Das nunmehr erhaltene Destillat behandelt man am Rückflusskühler zur Überführung des Methylalkohols in Jodmethyl mit Jod und rothem Phosphor. Man destilliert hierauf das Jodmethyl ab und bestimmt sein Volum[2]). Formaldehyde des Handels sollen 3—10 $^0/_0$ Methylalkohol enthalten[3]).

Die Bestimmung von Formaldehyd in der Luft nach G. Romijn und J. A. Voorthius[4]) beruht auf der Reduktion von Nessler's Reagens zu metallischem Quecksilber durch Formaldehyd nach der Gleichung:

$$HgJ_2 . 2KJ + CH_2O + 3KOH = Hg + 4KJ + HCOOK + 2H_2O.$$

Zur Ausführung leitet man Luft in langsamem Strome durch eine mit Nessler's Reagens gefüllte Kyll'sche Schlangenröhre[5]), fügt eine Lösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt hinzu und schüttelt, bis der Niederschlag sich gelöst hat.

Nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure wird der Überschuss an Jod mittelst Thiosulfatlösung zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Jod lässt sich das ausgeschiedene Quecksilber und hieraus nach obiger Gleichung der in der untersuchten Luftmenge vorhandene Formaldehyd berechnen.

Für die Bestimmung des Gerbstoffs benutzen L. Specht und F. Lorenz[6]) folgendes Prinzip. Die Tanninlösung wird mit Brechweinstein und Safranin im Überschuss behandelt; dem Tannin entsprechend wird das Safranin als Tannin-Antimonlack gefällt. Im Filtrate bestimmt man das unverbrauchte Safranin mit Hyposulfit. Man geht von einem Tannin von bekanntem Gehalt als Titersubstanz aus und bestimmt unter gleichen Bedingungen das Verhältnis zwischen Tannin uud dem zur Lackbildung nötigen Safranin.

---

[1]) Ann. chim. anal. appl. **6**, 467; durch Chem. Centralblatt **72**, **II**, **1370**.
[2]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **38**, 675.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 62.
[4]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **29**, 540.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 239.
[6]) Chemiker-Zeitung **24**, 170 und **25**, 5.

Da diese Methode nur für die Untersuchung von Handelstanninen ausgearbeitet ist und anscheinend nur in speziellen Fällen Anwendung finden kann, begnügen wir uns in bezug auf die Einzelheiten mit dem Hinweis auf die Originalarbeiten.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Fettbestimmung im Brot. M. Weibull[1]) hatte vor einiger Zeit bereits darauf hingewiesen, dass man bei der Analyse von Brot immer weniger Fett findet, als man nach dem Fettgehalt des zur Herstellung verwendeten Mehles erwarten sollte. Er zeigte, dass dies davon herrührt, dass die Fettextraktion aus Brotpulver im Soxhlet-Apparate sehr lange Zeit — bis zu 160 Stunden — in Anspruch nimmt, wohl infolge einer Einhüllung des Fettes durch Dextrin. Weibull zerstörte deshalb die Dextrine durch Behandlung des Brotpulvers mit Schwefelsäure, neutralisierte alsdann mit Marmorpulver und ging erst nach dieser vorbereitenden Manipulation zur Extraktion über. E. Polenske[2]) hat dieses Verfahren später noch verbessert.

A. D. Ssokolow[3]) machte neuerdings ähnliche Erfahrungen an Maccaroni und J. C. Berntrop[4]) bestätigte sie für Brot. Letzterer änderte die Methode derart ab, dass erhebliche Substanzmengen zur Fettbestimmung in Arbeit genommen werden können, so dass Fettmengen gewonnen werden, die zur Lösung der Frage ausreichen, ob bei der Herstellung des Brotes Milch, beziehungsweise Butter, verwendet wurden.

150 *g* (oder mehr) frischen Brotes werden mit 500 *cc* Wasser und 100 *cc* starker Salzsäure in einem Kolben während 2 Stunden auf freiem Feuer am Rückflusskühler gekocht. Man kühlt die hierbei entstehende

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 450; 1894, S. 199.
2) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte **8**, 671.
3) Wratsch **21**, 72; durch Chemiker-Zeitung **24**, Repert 86.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 121.

braune Flüssigkeit, welche nur Zellulose und Fett als unlösliche Stoffe enthält, auf gewöhnliche Temperatur ab und filtriert sie sodann durch ein benetztes, entfettetes Saugfilter. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Filter und Niederschlag werden dann 1 Stunde bei 100° bis 110° getrocknet. Die getrocknete Substanz lässt sich hierauf sehr leicht grösstenteils vom Papier entfernen und wird in einem Mörser mit etwas ausgeglühtem Sand zu Pulver verrieben. Schliesslich wird dieses Pulver zusammen mit dem in kleine Stückchen zerschnittenen Filter in einer entfetteten Papierhülse mittels Petroläthers, Äthers oder Tetrachlorkohlenstoffs extrahiert.

Zur Extraktion bedient sich der Verfasser eines neuen, im Original abgebildeten Apparates, bei welchem die Papierhülse mit der zu extrahierenden Masse mittels Ösen und Fäden in beliebiger Höhe aufgehängt werden kann. Behufs Beschleunigung der Extraktion soll man die Hülse mit Hilfe dieser Vorrichtung anfangs direkt in die siedende Extraktionsflüssigkeit eintauchen lassen.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei Herstellung des Brotes Milchfett — sei es in Form von Vollmilch, Magermilch oder Butter — verwendet wurde, bestimmt man die Reichert-Meissl'sche Zahl des extrahierten Fettes. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Weizenmehlfett nach Berntrop eine Reichert-Meissl'sche Zahl von 1,8 aufweist. Ferner darf man nicht vergessen, dass das extrahierte Fett stets das gesamte Weizenmehlfett beigemischt enthält. Seine Reichert-Meissl'sche Zahl muss deshalb auch bei erheblicher Mitverwendung von Milchfett hinter den üblichen Werten für Butter zurückbleiben. Ihre Höhe hängt von Menge und Fettgehalt der benutzten Milch ab. Der Verfasser beobachtete Werte von 8,7 bis 16,6, bei Magermilchbroten auch noch niedrigere (4,1).

Die quantitative Bestimmung der Bernsteinsäure im Wein gründet R. Kunz[1]) auf ihr Verhalten zu Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Sie bleibt unter den vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen hierbei unverändert, während die anderen Säuren und Extraktivstoffe des Weines zerstört werden. Das Verfahren ist bei allen Weinen, die nicht mehr als 0,2 bis 0,3 *g* Zucker enthalten, anwendbar.

150 *cc* Wein werden auf dem Wasserbad auf 100 *cc* eingedampft und nach dem Erkalten mit 4 *g* (bei Rotweinen 5 *g*) gepulvertem

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 721.

Baryumhydroxyd versetzt, welches man durch Umrühren möglichst zur Lösung bringt. Sodann fügt man noch 3 *cc* Chlorbaryumlösung (1:9) hinzu, bringt die Flüssigkeit samt dem Niederschlage in einen Messkolben, füllt wieder auf 150 *cc* auf und filtriert vom Niederschlage ab.

100 *cc* des Filtrates werden in einem Glaskolben am Rückflusskühler etwa 10 Minuten lang erhitzt, wobei zu beachten ist, dass anfänglich starkes, später nachlassendes Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure eingeleitet. Den Inhalt des Kolbens bringt man in eine Porzellanschale[1]) und dampft auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke ein. Der Abdampfrückstand wird mit 20 *cc* Wasser aufgenommen und unter Umrühren mit 80 *cc* Alkohol von 95 Volumprozenten versetzt. Nach 1- bis 2stündigem Stehen wird der erhaltene Niederschlag mittels der Saugpumpe abfiltriert, mit Alkohol gut gewaschen und mit Hilfe eines Platinspatels und durch Abspritzen mit ein wenig heissem Wasser vom Filter zurück in die Schale gebracht. Der Niederschlag wird nun mit etwa 50 *cc* Wasser angerührt, mit 15 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1:4) zersetzt und auf dem Wasserbade erhitzt.

In die heisse Lösung lässt man sodann, anfangs in kleineren, später in grösseren Mengen 5prozentige Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt erscheint und die Rotfärbung auch bei weiterem, 3 bis 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren anhält. Das überschüssige Permanganat beseitigt man durch Zufügen von etwas Eisenvitriol und dampft die Flüssigkeit samt dem bei der Oxydation entstandenen Braunstein auf etwa 50 *cc* ein. Die so vorbereitete Flüssigkeit bringt man jetzt mit dem Braunstein in einen kleinen Äther-Perforations-Apparat und zieht sie mit reinem, mit Wasser gewaschenem, alkoholfreiem Äther aus.[2]) Der Verfasser bedient sich des Apparates von G. Schacherl. Nach 14- bis 16-stündiger Extraktion destilliert man den Äther ab, löst den Extraktionsrückstand in wenig heissem Wasser, filtriert nach dem Erkalten durch ein kleines angefeuchtetes Filter in eine Platinschale und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab.

---

[1]) Die an der Gefässwand des Kolbens etwa anhaftenden Anteile löst man durch Zusatz von 2—3 Tropfen Salzsäure.

[2]) Um während der Extraktion ein Emporkriechen der Bernsteinsäure an den Gefässwänden zu vermeiden, setzt man dem Äther in dem Extraktionskölbchen etwa 3 Tropfen Essigsäure zu.

Die so erhaltene Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst und mit chlorfreier $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn genau austitriert. Da aber während der Extraktion Spuren von Schwefelsäure mit übergehen, andererseits auch geringe Mengen von Essigsäure zwischen den Kristallen zurückgehalten sein können, so ist es notwendig, eine eigentliche Bestimmung der Bernsteinsäure als Silbersalz vorzunehmen.

Zu diesem Zweck versetzt man die austitrierte Bernsteinsäurelösung mit 20 bis 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung, bringt alles in einen Messkolben und füllt auf 100 *cc* auf. Nach kräftigem Umschütteln wird abfiltriert und in 50 *cc* Filtrat, wie bei der Chlorbestimmung nach Volhard, in salpetersaurer Lösung mit Eisenalaun und $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung der Silberüberschuss zurückgemessen. 1 *cc* verbrauchter $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung entspricht 0,005903 *g* Bernsteinsäure.

Der Verfasser untersuchte nach diesem Verfahren 25 Weinproben. Bei 14 derselben lag das Alkohol-Bernsteinsäureverhältnis zwischen 100 : 0,9 und 100 : 1,1. Als äusserste Grenzen wurden die Verhältnisse 100 : 0,74 und 100 : 1,35 gefunden. Bei der Vergährung von Zuckerlösung mit Reinhefe wurde relativ weniger Bernsteinsäure produziert.

Die Methode, nach welcher Rau[1]) früher die Bernsteinsäure im Wein bestimmt hatte, lieferte dem Verfasser keine guten Ergebnisse.

Im Anschluss an Vorstehendes teilt Kunz mit, dass sich Äpfelsäure durch Natronhydrat bei 120 bis 130° C. vollständig in Fumarsäure überführen und auf Grund dieser Reaktion quantitativ im Wein bestimmen lässt. Das Verfahren will er demnächst näher beschreiben.

Zu seiner Milchsäurebestimmung[2]) fügt Kunz ergänzend hinzu, dass man das Säuregemisch nach der Extraktion besser mit Baryumkarbonat, statt mit Baryumhydroxyd neutralisiert. Man vermeidet so sicher die Bildung alkohollöslicher Invertzucker-Baryt-Verbindungen.

Kunz nimmt schliesslich noch Bezug auf eine Arbeit von A. Partheil[3]). Dieser hatte gefunden, dass Milchsäure bei der Destillation im Wasserdampfstrom unter den Versuchsbedingungen, die bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein eingehalten werden, bereits merklich flüchtig ist. Destilliert man mit überhitztem Wasserdampf, so kann sie sogar quantitativ übergetrieben werden. Aus

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 482.

2) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 510.

3) Zeitschrift f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 1053.

diesen Beobachtungen erwuchs das Bedürfnis, eine Methode zur Trennung von Essigsäure und Milchsäure aufzusuchen. Partheil gründete dieselbe auf die Beobachtung von Pelouze[1]), dass Milchsäure beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Azetaldehyd, Wasser und Kohlenoxyd zerfällt

$$CH_3.CH(OH).COOH = CH_3.CHO + H_2O + CO.$$

Das entstehende Kohlenoxydgas wird gasvolumetrisch bestimmt. Partheil fand auf diesem Wege in 3 Weinen folgende Werte, die sich augenscheinlich auf Grammen in 100 *cc* beziehen:

	I.	II.	III.
flüchtige Säuren . . .	0,174	0,120	0,108
davon Milchsäure . .	0,041	0,030	0,049

R. Kunz[2]) bemerkt zu dieser Arbeit, dass die Milchsäure durchaus nicht in so hohem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wie Partheil es nach seinem Destillationsversuch mit reiner Milchsäure angibt. Vielleicht liegt die Ursache dieser Differenz in der Nichtberücksichtigung des Kohlensäuregehaltes der Destillate durch Partheil.

---

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Wertbestimmung von Chinarinden berichtet E. Beuttner[3]). Der Verfasser hat die bislang veröffentlichten Methoden zur Wertbestimmung der Chinarinden einer kritischen Prüfung unterzogen und empfiehlt auf Grund der bei seinen Versuchen erhaltenen Resultate folgendes Verfahren zur Untersuchung dieser Drogen: Man übergiesst in einer Arzneiflasche von 200 *cc* Inhalt 7 *g* der gepulverten Chinarinde mit 55 *g* Chloroform, fügt darauf 5 *g* Natronlauge (10 $^0/_0$) hinzu und schüttelt das Gemisch während dreier Stunden häufig und kräftig um; nun setzt man 85 *g* Äther und nach tüchtigem Umschütteln noch 3 *g* Tragantpulver und so viel Wasser (10—20 *g*) hinzu, dass sich das Rindenpulver bei kräftigem Schütteln zusammenballt. Das Äther-Chloroformgemisch giesst man alsdann sofort in ein Arzneiglas ab und durchschüttelt es

[1]) Liebig's Annalen der Chemie 58, 221.

[2]) A. a. O., S. 728.

[3]) Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac.; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker Vereins 57, 733.

darin mit 2 *g* Wasser und einem Tropfen Natronlauge (10 %); nachher fügt man 3 *g* Tragantpulver zu. Nach kräftigem Umschütteln filtrirt man 100 *g* der vollkommen klaren Äther-Chloroformlösung durch einen Bausch trockener, reiner Watte in einen Scheidetrichter und stellt den Rest der Lösung bei Seite. In den Scheidetrichter bringt man nun 5 *cc* Wasser, 15 *cc* $^1/_{10}$ Normalsalzsäure und schüttelt einige Minuten kräftig durch. Nachdem sich die Schichten vollständig getrennt haben, filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser befeuchtetes Filter in einen Kolben von etwa 200 *cc* Inhalt. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Ätherlösung noch dreimal mit je 10 *cc* Wasser aus, filtriert auch dieses Waschwasser durch dasselbe Filter und wäscht es schliesslich noch mit Wasser vollständig aus. Die saure Flüssigkeit titriert man nun mit $^1/_{10}$ Normalalkali unter Anwendung von Hämatoxylin[1]) als Indikator, bis das Gemisch beim kräftigem Umschwenken seine Farbe von gelblich in bläulich-violett ändert. Die Menge der hierzu gebrauchten Lauge soll nicht mehr als 6,8 *cc* betragen.

Zum qualitativen Nachweis des Chinins dampft man 5 *cc* der bei Seite gestellten Chloroform-Ätherlösung in einem Porzellanschälchen ein, nimmt den Verdampfungsrückstand mit 10 *cc* Wasser und 10 Tropfen Essigsäure auf und filtriert die Lösung. Bringt man nun 1 *cc* dieses Filtrates zu einer Mischung aus 10 *cc* Wasser und zwei Tropfen Bromwasser, so muss dieses Gemisch auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine schön grüne Färbung annehmen.

Über die quantitative Bestimmung des Kaffeïns berichtet J. Katz[2]). Der Verfasser hat die Methoden der Kaffeïnbestimmung einer vergleichenden Prüfung unterworfen, welche ergab, dass die von Keller[3]), Dieterich[4]) und Beitter angegebenen Verfahren bei rohem Kaffee, Guaranapaste und Kolanüssen bis zu einem gewissen Grade brauchbar sind, während sie bei gebranntem Kaffee, gebrannten Kolanüssen und Paraguaytee versagen. Katz hat nun die Beittersche Methode, welche nach seiner Ansicht die brauchbarste ist, in folgender Weise modificiert: Man schüttelt 10 *g* der Droge mit 200 *g* Chloroform und 5 *g* Ammoniak eine halbe Stunde. Nachdem sich die Flüssigkeit durch

---

1 Man verwendet als Indikator eine frisch bereitete Lösung von einem Körnchen Hämatoxylin in 1 *cc* Weingeist.

2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **56**, 1112.

3) Vergl. diese Zeitschrift **34**. 111.

4) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 246.

Absetzen geklärt hat, filtriert man durch ein Sander'sches Zigarettenfilter, wobei man leicht 150 *g* eines vollkommen blanken und wasserfreien Filtrates erhält. Man entfernt das Chloroform durch Destillation, löst den Rückstand in 5 *cc* Äther (eventuell durch kurzes Erwärmen am Rückflusskühler), fügt 20 *cc* Salzsäure von 0,5 $^0/_0$ hinzu, kocht den Äther weg und filtriert die wässerige Flüssigkeit nach dem Erkalten. Kölbchen und Filter wäscht man noch einige Male mit kleinen Mengen 0,5 prozentiger Salzsäure nach und erschöpft das saure wässerige Filtrat entweder im Perkolator zwei Stunden lang mit Chloroform, oder man erschöpft es im Scheidetrichter durch Behandeln mit je 20 *cc* Chloroform. Die Chloroformlösungen filtriert man nötigenfalls und destilliert das Chloroform dann ab. Der Verfasser teilt die Zahlen mit, welche er mittels dieser Methode bei rohem Kaffee, schwarzem Tee, Guaranapaste und Kolanüssen erhalten hat. Bei dem Paraguaytee konnte das Kaffeïn auf die besprochene Weise nicht in genügender Reinheit erhalten werden, während die anderen Methoden sich bei dieser Droge als ganz unzureichend erwiesen. Der Verfasser gibt deshalb für die Wertbestimmung des Paraguaytees folgendes Verfahren an: Man behandelt die Droge, wie oben angegeben, mit Chloroform und Ammoniak, löst den Rückstand der Chloroformlösung in Äther, kocht den Äther nach Zufügen von 20 *cc* Wasser weg, und erwärmt die wässerige Flüssigkeit mit 2 *cc* einer Aufschüttelung von Bleihydroxyd in Wasser (1 : 20) 10 Minuten auf dem Wasserbade, alsdann gibt man einige Dezigramme gebrannte Magnesia zu und filtriert nach dem Erkalten. Das völlig klare und ganz schwach gefärbte Filtrat erschöpft man im Perkolator mit Chloroform. Das reinste Kaffeïn erhält man, wenn man die nach Beitters Methode erhaltene rohe wässerige Kaffeïnlösung mit Ammoniak versetzt, mit Chloroform erschöpft und das erhaltene Kaffeïn nach dem Trocknen nochmals in Salzsäure von 0,5 $^0/_0$ löst und abermals mit Chloroform auszieht.

Katz bespricht im Anschluss hieran zwei Perkolatoren für Chloroform und für Äther, auf deren Konstruktion ich hier aber nur hinweisen kann.

Als Verfälschungsmittel für Lemongrasöl hat E. J. Parry[1]) Azeton beobachtet. Das untersuchte Oel zeigte eine optische Drehung

[1]) Chem. and Drugg; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **57**, 734.

von — 1° 50′, ein spezifisches Gewicht von 0,893, war in drei Teilen Alkohol von 70 % völlig löslich und gab bei der Zitralbestimmung einen anscheinenden Gehalt von 76 %. Das etwas geringe spezifische Gewicht des Öles führte den Verfasser zu einer eingehenderen Untersuchung, die denn auch die Gegenwart von Azeton ergab.

Auf ein neues Fälschungsmittel für Oleum menthae piperitae macht C. T. Bennet[1]) aufmerksam.

Gelegentlich der Untersuchung eines Pfefferminzöles, welches in seinen äusseren Eigenschaften von einem normalen Öle nicht zu unterscheiden war, fand der Verfasser, dass die Droge etwa 15 % Triazetin enthielt. Dieser Körper wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation des fraglichen Pfefferminzöles gewonnen und durch weitere Untersuchung der unter 22 *mm* Druck bei 170° übergehenden Bestandteile unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes, des optischen Drehungsvermögens, des Refraktionsindex und der Verseifung identifiziert Das Triazetin wurde bisher nur in dem Oele der Samen von Evonymus europaeus als normaler Bestandteil nachgewiesen, in anderen ätherischen Ölen wurde es bisher nicht aufgefunden.

Eine Identitätsreaktion von Oleum cinnamomi ceylonicum teilt F. Billon[2]) mit. Schüttelt man einen Tropfen dès fraglichen Öles mit einigen Kubikzentimetern Wasser kräftig durch, filtriert durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen einer einprozentigen Lösung von Kalium- oder Natriumarsenit — Fowler'sche Lösung soll dieselben Dienste tun — so soll eine gelbgrüne Färbung auftreten, welche Oleum cinnamomi chinense nicht gibt; nach den Angaben des Verfassers verhält sich Zimmtrindenwasser ebenso.

V. D. W.[3]) bemerkt hierzu, dass er mit einem Öl, welches nach Geruch, Gehalt an Zimmtaldehyd und Eugenol und anderen Eigenschaften als ein echtes Ceylonöl anzusprechen war, die mitgeteilte Reaktion nicht erhalten habe; ebensowenig konnte er die Reaktion beobachten, wenn er Zimmtrinde mit Wasser behandelte.

---

[1]) Chem. and Drugg; durch Zeitschrift d. allgem österr Apotheker-Vereins **57**, 571.

[2]) Bull. soc. pharm.; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **57**, 734.

[3]) Pharm. Weekblad; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **57**, 734.

Über die Prüfung des Perubalsams auf Löslichkeit in Weingeist berichtet G. Weigel[1]). Während die zweite und dritte Ausgabe des D. A. B. von dem Perubalsam verlangen, dass sich ein Teil des Balsams in einem gleichen Teile (offizinellen) Alkohols lösen muss, sagt das D. A. B. IV über das Verhalten dieser Droge zu Weingeist nur, dass die Droge mit Weingeist klar mischbar sein soll. Da es nun bekanntlich einen natürlichen Balsam, der in allen Verhältnissen mit Weingeist von 90—96 % löslich ist, nicht gibt, so hat der Verfasser Versuche mit Perubalsamen, welche 63, 59 und 56,5 % Cinnameïn enthielten, angestellt, indem er als Lösungsmittel Weingeist von 90 %, sowie von 96 % und absoluten Alkohol anwandte; die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in unten stehender Tabelle enthalten, die ohne weiteres verständlich ist.

Balsame mit:	Anzahl d. Teile d. Lösungsmittels	mit 90 proz. Weingeist	mit 96 proz. Weingeist	mit absolutem Alkohol
56,5, 59 u. 63 % Cinnameïn	1	klar	klar	klar
desgl.	2	klar	klar	klar
desgl.	3	Opaleszenz	klar	klar
desgl.	4	schwache Trübung	klar	klar
desgl.	5	Trübung	Opaleszenz	klar
desgl.	6	desgl.	schwache Trübung	Opaleszenz
desgl.	7	desgl.	Trübung	schwache Trübung
desgl.	8 u. mehr	desgl.	desgl.	Trübung

Erwähnen will ich, dass das Cinnameïn, im wesentlichen ein Gemisch aus Benzoësäure- und Zimmtsäurebenzylester, in gleichen Teilen Weingeist von 90 % nicht löslich ist, sondern vier bis fünf Teile zur Lösung

[1]) Pharm. Centralhalle **44**, 271.

erfordert, während Weingeist von 96 % und absoluter Alkohol das Cinnameïn in jedem Verhältniss klar lösen, im Perubalsam wird das Cinnameïn in der weingeistigen Lösung durch das Harz des Balsams mit in Lösung gehalten.

Um Phenol im Kreosot nachzuweisen, verfährt man nach Michonneau[1]) in folgender Weise: Man mischt 15 *cc* Kreosot in einer graduirten Röhre mit 5 *cc* Glyzerin. Nach gutem Durchschütteln bringt man das Volumen des Gemisches mit Wasser auf 50 *cc* und schüttelt wiederum gut durch. Nachdem sich die trübe Flüssigkeit geklärt hat, liest man das Volumen des abgeschiedenen Kreosots ab, trennt die überstehende Flüssigkeit vom Kreosot, füllt wiederum mit Wasser bis zu 50 *cc* auf und verfährt wie angegeben; das bei dem zweiten Versuche zurückbleibende Kreosot behandelt man noch ein drittes Mal in der gleichen Weise. Aus 15 *cc* reinem Kreosot soll man auf diese Weise 14,3 *cc* unlösliche Substanz erhalten; Kreosot, welches 10 % Phenol enthielt, lieferte nur 13,5 %, solches mit 20 % Phenol 13 *cc* und mit 40 % Phenol nur 12 *cc* unlösliche Substanz.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Zur Fettbestimmung in tierischen Geweben, Futtermitteln und dergleichen haben Th. Pfeiffer und R. Riecke[2]) einen Apparat konstruiert, durch den die Anwendung der Dormeyer'schen Methode[3]) wesentlich erleichtert wird (zu beziehen von J. H. Büchler, Breslau). In dem Kolben A (Fig. 5) wird die Substanz abgewogen und mit Pepsin verdaut, dann wird der Kolben, in den einige Siedesteinchen gebracht sind, mit dem Kühler bei E verbunden, so dass er gleichzeitig durch die beiden Röhren C und D mit dem Aetherreservoir B in Verbindung steht. Kolben A und B werden zusammen mit etwa 300 *cc* Aether beschickt, in A soll der Flüssigkeitsspiegel etwa 1 *cm* unter dem Ende (c) des Heberrohres stehen. Nun wird zunächst Kolben A auf dem Wasser-

---

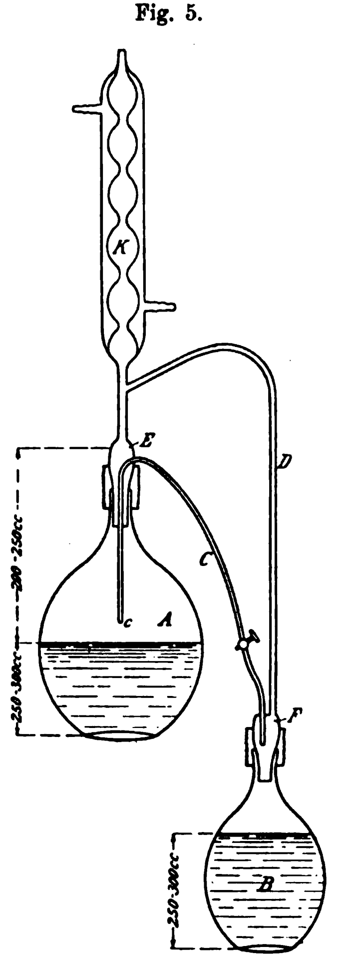
[1]) Journ. de pharm. chim.; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **57**, 495.

[2]) Mitteilungen d. landwirtschaftl. Instituts in Breslau **2**, 295 - 304.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 279.

bad erwärmt und circa 15 Minuten im Sieden erhalten, dann herausgenommen und B erwärmt; nach Verlauf von etwa 2 Stunden wird wiederum A bis zum kräftigen Sieden des Aethers erwärmt, vom Apparate abgenommen, mit der Handfläche lose verschlossen und vorsichtig aber möglichst kräftig umgeschwenkt, so dass alle Theile der Verdauungsflüssigkeit mit dem warmen Aether in innige Berührung kommen. Die Extraktion wird dann noch 24—30 Stunden fortgesetzt, endlich durch Schliessen des Hahns C aller Aether nach A hinübergetrieben und B bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Fig. 5.



Nach W. Glikin[1]) ist die beste Methode der Fettbestimmung in tierischem Material Extraktion mit Petroläther von 50—60° C. Siedetemperatur; das zum Teil in Lösung gehende Lecithin kann durch Azeton abgetrennt werden.

Blutuntersuchung. Bei Überschichten von Blutserum mit Gmelin'schem Reagens haben Gilbert, Herscher und Posternak[2]) das Auftreten eines blauen Ringes unter dem Eiweisskoagulum beobachtet. Es handelt sich hier um eine für den Nachweis des Bilirubins charakteristische Reaktion.

Um für die Haemometrie eine einfache Standard-Lösung zu haben, die chemisch und farblich einwandsfrei der Kolorimetrie zu Grunde gelegt werden kann, versetzt H. Sahli[3]) Blut mit der 10fachen Menge

---

[1]) Pflügers Archiv **95**, 107—145.

[2]) Comptes rendus soc. biol. **55**, 530, 584.

[3]) Verhandlungen des 20. Kongresses f. innere Medizin, S. 230—234.

$\frac{n}{10}$ Schwefelsäure. Dabei entsteht eine sattbraun gefärbte Flüssigkeit, welche wahrscheinlich eine salzsaure Hämatinverbindung enthält. Im übrigen wird das Prinzip des Gowers'schen Hämoglobinometers verwandt, das Sahli noch etwas verbessert hat. Der verbesserte Apparat ist vom Optiker Büchi in Bern zu beziehen.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Radiums. Frau Curie hat ihre Studien[1]) über das Atomgewicht des Radiums fortgesetzt.[2]) Neuerdings ist es ihr gelungen, aus radiumhaltigem Baryum ungefähr ein Dezigramm reines Radiumchlorid herzustellen. Damit führte sie einige Atomgewichtsbestimmungen aus, indem sie in dem Radiumchlorid, das wasserfrei gemacht war, das Chlor als Chlorsilber fällte und bestimmte. So fand Frau Curie die Zahl 225, die sie bis auf eine Einheit für genau hält. Bei den Bestimmungen zeigte sich, dass das erhaltene Chlorsilber stets radioaktiv und leuchtend war. Eine wägbare Menge Radium enthielt es aber nicht.

Bei der Darstellung des Radiums zeigten sich in der radiumhaltigen Chlorbaryumlösung, die schon stark an Radium angereichert war, Kristalle, die anfangs farblos waren, nachher aber eine gelbe oder rosa Färbung annahmen, jedoch eine farblose Lösung gaben. Frau Curie schreibt die Färbung der Kristalle der Gegenwart von Baryum zu. Sie reiht das Radium in die Reihe der Erdmetalle ein, und zwar in die Gruppe des Urans und Thoriums.

Watts[3]) hat auf Grund der früher von ihm aufgefundenen Gesetzmäfsigkeit, wonach zwischen den Spektren verwandter Metalle und dem Quadrat ihrer Atomgewichte regelmäfsige Beziehungen bestehen, aus den Spektren von Radium, Quecksilber, Baryum und Calcium, sowie den bekannten Atomgewichten der drei letzteren Elemente das Atomgewicht des Radiums berechnet. Er fand dasselbe gleich 224,89. Dieser Wert stimmt mit dem oben mitgeteilten, von Frau Curie gefundenen, sehr gut überein.

1) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 670.
2) Comptes rendus **135**, 161.
3) Phil. Mag. (6) **6**, 64; durch Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **27**, 1043.

Tabelle

zur

Berechnung des Magnesiumpyrophosphats auf Phosphorsäure

auf Grundlage der vom 1. Januar 1903 an geltenden internationalen Atomgewichte.

(Koëffizient 0,637572.)

Die Tabelle gibt für alle Gewichtsmengen von 0,0001 *g* bis zu 0,4000 *g* $Mg_2P_2O_7$ direkt die entsprechenden Gewichtsmengen P_2O_5 in Grammen an.

Zusammengestellt

von

Th. Kämpfer,

Assistent an der landw. Versuchsstation zu Wiesbaden.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
—	—	0,0040	0,002550	0,0080	0,005101	0,0120	0,007651
0,0001	0,000064	41	0,002614	81	0,005164	21	0,007715
02	0,000128	42	0,002678	82	0,005228	22	0,007778
03	0,000191	43	0,002742	83	0,005292	23	0,007842
04	0.000255	44	0,002805	84	0,005356	24	0,007906
05	0,000319	45	0,002869	85	0.005419	25	0,007970
06	0,000383	46	0,002933	86	0,005483	26	0,008033
07	0,000446	47	0,002997	87	0,005547	27	0,008097
08	0.000510	48	0,003060	88	0,005611	28	0,008161
09	0,000574	49	0,003124	89	0,005674	29	0.008225
0,0010	0,000638	0,0050	0,003188	0,0090	0.005738	0,0130	0,008288
11	0,000701	51	0.003252	91	0,005802	31	0,008352
12	0,000765	52	0,003315	92	0.005866	32	0,008416
13	0,000829	53	0,003379	93	0.005929	33	0.008480
14	0,0 0893	54	0,003443	94	0,005993	34	0,008543
15	0,000956	55	0,003507	95	0,006057	35	0,008607
16	0,001020	56	0,003570	96	0.006121	36	0,008671
17	0,001084	57	0,003634	97	0,006184	37	0,008735
18	0,001148	58	0,003698	98	0,006248	38	0,008798
19	0,001211	59	0,003762	99	0,006312	39	0,008862
0,0020	0,001275	0,0060	0,003825	0,0100	0,006376	0,0140	0,008926
21	0,001339	61	0,003889	01	0,006439	41	0.008990
22	0,001403	62	0.003953	02	0,006503	42	0.009054
23	0,001466	63	0,004017	03	0,006567	43	0,009117
24	0,001530	64	0,004080	04	0.006631	44	0,009181
25	0,001594	65	0,004144	05	0,006695	45	0,009245
26	0,001658	66	0,004208	06	0,006758	46	0,009309
27	0,001721	67	0,004272	07	0,006822	47	0,009372
28	0,001785	68	0,004335	08	0,006886	48	0,009436
29	0,001849	69	0,004399	09	0,006950	49	0,009500
0,0030	0,001913	0,0070	0.004463	0,0110	0,007013	0,0150	0,009564
31	0,001976	71	0,004527	11	0,007077	51	0,009627
32	0,002040	72	0,004591	12	0,007141	52	0,009691
33	0.002104	73	0,004654	13	0,007205	53	0,009755
34	0,002168	74	0,004718	14	0,007268	54	0,009819
35	0.002232	75	0,004782	15	0,007332	55	0,009882
36	0 002295	76	0,004846	16	0,007396	56	0,009946
37	0,002359	77	0 004909	17	0,007460	57	0,010010
38	0,002423	78	0.004973	18	0,007523	58	0,010074
39	0,002487	79	0,005037	19	0,007587	59	0,010137

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,0160	0,010201	0,0200	0,01275	0,0240	0,01530	0,0280	0,01785
61	0,010265	01	0,01282	41	0,01537	81	0,01792
62	0.010329	02	0,01288	42	0,01543	82	0,01798
63	0,010392	03	0,01294	43	0,01549	83	0,01804
64	0,010456	04	0,01301	44	0.01556	84	0,01811
65	0,010520	05	0,01307	45	0,01562	85	0,01817
66	0,010584	06	0,01313	46	0,01568	86	0,01823
67	0,010647	07	0,01320	47	0.01575	87	0.01830
68	0,010711	08	0,01326	48	0,01581	88	0,01836
69	0,010775	09	0.01333	49	0,01588	89	0,01843
0,0170	0,010839	0,0210	0,01339	0,0250	0,01594	0,0290	0,01849
71	0,010902	11	0,01345	51	0.01600	91	0,01855
72	0,010966	12	0,01352	52	0,01607	92	0,01862
73	0,011030	13	0.01358	53	0,01613	93	0,01868
74	0,011094	14	0,01364	54	0,01619	94	0,01874
75	0,011158	15	0,01371	55	0,01626	95	0,01881
76	0,011221	16	0,01377	56	0,01632	96	0,01887
77	0.011285	17	0,01384	57	0,01639	97	0,01894
78	0.011349	18	0,01390	58	0,01645	98	0,01900
79	0,011413	19	0,01396	59	0,01651	99	0,01906
0,0180	0,011476	0,0220	0.01403	0,0260	0.01658	0.0300	0,01913
81	0,011540	21	0,01409	61	0.01664	01	0,01919
82	0,011604	22	0.01415	62	0.01670	02	0,01925
83	0,011668	23	0,01422	63	0,01677	03	0,01932
84	0,011731	24	0,01428	64	0,01683	04	0,01938
85	0.011795	25	0.01435	65	0,01690	05	0,01945
86	0.011859	26	0,01441	66	0,01696	06	0.01951
87	0,011923	27	0,01447	67	0,01702	07	0,01957
88	0,011986	28	0.01454	68	0,01709	08	0,01964
89	0,012050	29	0.01460	69	0,01715	09	0,01970
0,0190	0,012114	0,0230	0,01466	0,0270	0,01721	0,0310	0,01976
91	0.012178	31	0,01473	71	0,01728	11	0,01983
92	0,012241	32	0,01479	72	0,01734	12	0,01989
93	0.012305	33	0 01486	73	0,01741	13	0,01996
94	0,012369	34	0,01492	74	0,01747	14	0,02002
95	0,012433	35	0,01498	75	0.01753	15	0,02008
96	0,012496	36	0,01505	76	0,01760	16	0,02015
97	0,012560	37	0,01511	77	0,01766	17	0,02021
98	0,012624	38	0,01517	78	0,01772	18	0,02027
99	0,012688	39	0,01524	79	0,01779	19	0,02034

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,0320	0,02040	0,0360	0,02295	0,0400	0,02550	0.0440	0,02805
21	0,02047	61	0,02302	01	0,02557	41	0,02812
22	0,02053	62	0,02308	02	0,02563	42	0,02818
23	0,02059	63	0,02314	03	0,02569	43	0,02824
24	0,02066	64	0,02321	04	0.02576	44	0,02831
25	0,02072	65	0,02327	05	0,02582	45	0,02837
26	0,02078	66	0,02334	06	0,02589	46	0,02844
27	0,02085	67	0.02340	07	0,02595	47	0,02850
28	0,02091	68	0,02346	08	0,02601	48	0,02856
29	0,02098	69	0,02353	09	0,02608	49	0,02863
0,0330	0.02104	0,0370	0,02359	0,0410	0,02614	0,0450	0,02869
31	0.02110	71	0.02365	11	0,02620	51	0,02875
32	0,02117	72	0,02372	12	0,02627	52	0,02882
33	0,02123	73	0.02378	13	0,02633	53	0.02888
34	0,02129	74	0,02385	14	0,02640	54	0,02895
35	0,02136	75	0,02391	15	0,02646	55	0,02901
36	0.02142	76	0,02397	16	0,02652	56	0,02907
37	0,02149	77	0.02404	17	0,02659	57	0,02914
38	0,02155	78	0,02410	18	0,02665	58	0,02920
39	0,02161	79	0,02416	19	0,02671	59	0,02926
0,0340	0,02168	0,0380	0,02423	0,0420	0,02678	0,0460	0,02933
41	0,02174	81	0,02429	21	0,02684	61	0.02939
42	0,02180	82	0.02436	22	0,02691	62	0,02946
43	0,02187	83	0,02442	23	0,02697	63	0,02952
44	0,02193	84	0,02448	24	0.02703	64	0,02958
45	0.02200	85	0,02455	25	0,02710	65	0.02965
46	0,02206	86	0,02461	26	0,02716	66	0,02971
47	0,02212	87	0,02467	27	0,02722	67	0,02977
48	0,02219	88	0,02474	28	0,02729	68	0.02984
49	0,02225	89	0,02480	29	0,02735	69	0,02990
0,0350	0,02232	0,0390	0,02487	0,0430	0,02742	0,0470	0,02997
51	0,02238	91	0,02493	31	0,02748	71	0,03003
52	0,02244	92	0,02499	32	0,02754	72	0,03009
53	0,02251	93	0.02506	33	0,02761	73	0.03016
54	0,02257	94	0,02512	34	0,02767	74	0.03022
55	0,02263	95	0.02518	35	0,02773	75	0,03028
56	0,02270	96	0,02525	36	0,02780	76	0,03035
57	0,02276	97	0.02531	37	0,02786	77	0.03041
58	0,02283	98	0,02538	38	0,02793	78	0,03048
59	0,02289	99	0,02544	39	0,02799	79	0,03054

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,0480	0,03060	0,0520	0,03315	0,0560	0,03570	0,0600	0,03825
81	0,03067	21	0,03322	61	0,03577	01	0,03832
82	0,03073	22	0.03328	62	0,03583	02	0,03838
83	0,03079	23	0,03335	63	0,03590	03	0,03845
84	0,03086	24	0,03341	64	0,03596	04	0,03851
85	0.03092	25	0,03347	65	0,03602	05	0,03857
86	0,03099	26	0,03354	66	0,03609	06	0,03864
87	0,03105	27	0,03360	67	0,03615	07	0,03870
88	0,03111	28	0,03366	68	0.03621	08	0,03876
89	0,03118	29	0,03373	69	0,03628	09	0,03883
0,0490	0,03124	0,0530	0,03379	0,0570	0.03634	0,0610	0,03889
91	0,03130	31	0,03386	71	0,03641	11	0,03896
92	0.03137	32	0,03392	72	0.03647	12	0,03902
93	0,03143	33	0,03398	73	0,03653	13	0,03908
94	0,03150	34	0,03405	74	0,03660	14	0,03915
95	0,03156	35	0,03411	75	0,03666	15	0,03921
96	0,03162	36	0,03417	76	0,03672	16	0,03927
97	0,03169	37	0,03424	77	0,03679	17	0,03934
98	0,03175	38	0,03430	78	0.03685	18	0,03940
99	0,03181	39	0,03437	79	0,03692	19	0,03947
0,0500	0,03188	0,0540	0,03443	0,0580	0,03698	0,0620	0.03953
01	0,03194	41	0,03449	81	0,03704	21	0,03959
02	0.03201	42	0,03456	82	0,03711	22	0,03966
03	0,03207	43	0.03462	83	0,03717	23	0,03972
04	0,03213	44	0,03468	84	0,03723	24	0,03978
05	0,03220	45	0,03475	85	0.03730	25	0,03985
06	0,03226	46	0,03481	86	0,03736	26	0,03991
07	0,03232	47	0,03488	87	0,03743	27	0,03998
08	0,03239	48	0,03494	88	0,03749	28	0,04004
09	0,03245	49	0,03500	89	0,03755	29	0,04010
0,0510	0,03252	0.0550	0,03507	0,0590	0,03762	0,0630	0.04017
11	0,03258	51	0,03513	91	0,03768	31	0,04023
12	0.03264	52	0,03519	92	0,03774	32	0,04029
13	0,03271	53	0,03526	93	0,03781	33	0,04036
14	0,03277	54	0,03532	94	0,03787	34	0,04042
15	0,03283	55	0,03539	95	0,03794	35	0,04049
16	0,03290	56	0,03545	96	0,03800	36	0,04055
17	0,03296	57	0,03551	97	0,03806	37	0,04061
18	0,03303	58	0,03558	98	0,03813	38	0,04068
19	0,03309	59	0,03564	99	0,03819	39	0,04074

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,0640	0,04080	0,0680	0,04335	0,0720	0,04591	0,0760	0,04846
41	0,04087	81	0,04342	21	0,04597	61	0.04852
42	0,04093	82	0.04348	22	0,04603	62	0,04858
43	0,04100	83	0,04355	23	0,04610	63	0,04865
44	0,04106	84	0.04361	24	0.04616	64	0,04871
45	0,04112	85	0,04367	25	0,04622	65	0,04877
46	0,04119	86	0,04374	26	0,04629	66	0,04884
47	0,04125	87	0,04380	27	0,04635	67	0,04890
48	0,04131	88	0,04386	28	0,04642	68	0,04897
49	0,04138	89	0,04393	29	0,04648	69	0.04903
0,0650	0,04144	0,0690	0,04399	0,0730	0,04654	0,0770	0,04909
51	0,04151	91	0,04406	31	0,04661	71	0,04916
52	0,04157	92	0,04412	32	0,04667	72	0,04922
53	0,04163	93	0.04418	33	0,04673	73	0,04928
54	0.04170	94	0,04425	34	0,04680	74	0,04935
55	0,04176	95	0,04431	35	0,04686	75	0,04941
56	0,04182	96	0,04438	36	0,04693	76	0,04948
57	0,04189	97	0,04444	37	0,04699	77	0,04954
58	0,04195	98	0,04450	38	0,04705	78	0,04960
59	0,04202	99	0,04457	39	0,04712	79	0,04967
0,0660	0,04208	0,0700	0,04463	0,0740	0,04718	0,0780	0,04973
61	0,04214	01	0.04469	41	0,04724	81	0,04979
62	0,04221	02	0,04476	42	0,04731	82	0.04986
63	0,04227	03	0.04482	43	0,04737	83	0,04992
64	0,04233	04	0,04489	44	0,04744	84	0,04999
65	0,04240	05	0,04495	45	0,04750	85	0,05005
66	0,04246	06	0,04501	46	0,04756	86	0,05011
67	0,04253	07	0,04508	47	0,04763	87	0,05018
68	0,04259	08	0,04514	48	0,04769	88	0.05024
69	0,04265	09	0.04520	49	0,04775	89	0,05030
0,0670	0,04272	0,0710	0,04527	0,0750	0,04782	0,0790	0,05037
71	0.04278	11	0,04533	51	0,04788	91	0,05043
72	0.04284	12	0,04540	52	0,04795	92	0.05050
73	0,04291	13	0.04546	53	0,04801	93	0,05056
74	0,04297	14	0,04552	54	0,04807	94	0,05062
75	0,04304	15	0,04559	55	0,04814	95	0,05069
76	0,04310	16	0,04565	56	0,04820	96	0,05075
77	0,04316	17	0.04571	57	0,04826	97	0,05081
78	0,04323	18	0,04578	58	0,04833	98	0,05088
79	0,04329	19	0,04584	59	0,04839	99	0,05094

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,0800	0,05101	0,0840	0,05356	0,0880	0,05611	0,0920	0,05866
01	0,05107	41	0,05362	81	0,05617	21	0,05872
02	0,05113	42	0,05368	82	0,05623	22	0,05878
03	0,05120	43	0,05375	83	0,05630	23	0,05885
04	0,05126	44	0,05381	84	0,05636	24	0,05891
05	0,05132	45	0,05387	85	0,05643	25	0,05898
06	0,05139	46	0,05394	86	0,05649	26	0,05904
07	0,05145	47	0,05400	87	0,05655	27	0,05910
08	0,05152	48	0,05407	88	0,05662	28	0,05917
09	0,05158	49	0,05413	89	0,05668	29	0,05923
0,0810	0,05164	0,0850	0,05419	0,0890	0,05674	0,0930	0,05929
11	0,05171	51	0,05426	91	0,05681	31	0,05936
12	0,05177	52	0,05432	92	0,05687	32	0,05942
13	0,05183	53	0,05438	93	0,05694	33	0,05949
14	0,05190	54	0,05445	94	0,05700	34	0,05955
15	0,05196	55	0,05451	95	0,05706	35	0,05961
16	0,05203	56	0,05458	96	0,05713	36	0,05968
17	0,05209	57	0,05464	97	0,05719	37	0,05974
18	0,05215	58	0,05470	98	0,05725	38	0,05980
19	0,05222	59	0,05477	99	0,05732	39	0,05987
0,0820	0,05228	0,0860	0,05483	0,0900	0,05738	0,0940	0,05993
21	0,05234	61	0,05489	01	0,05745	41	0,06000
22	0,05241	62	0,05496	02	0,05751	42	0,06006
23	0,05247	63	0,05502	03	0,05757	43	0,06012
24	0,05254	64	0,05509	04	0,05764	44	0,06019
25	0,05260	65	0,05515	05	0,05770	45	0,06025
26	0,05266	66	0,05521	06	0,05776	46	0,06031
27	0,05273	67	0,05528	07	0,05783	47	0,06038
28	0,05279	68	0,05534	08	0,05789	48	0,06044
29	0,05285	69	0,05541	09	0,05796	49	0,06051
0,0830	0,05292	0,0870	0,05547	0,0910	0,05802	0,0950	0,06057
31	0,05298	71	0,05553	11	0,05808	51	0,06063
32	0,05305	72	0,05560	12	0,05815	52	0,06070
33	0,05311	73	0,05566	13	0,05821	53	0,06076
34	0,05317	74	0,05572	14	0,05827	54	0,06082
35	0,05324	75	0,05579	15	0,05834	55	0,06089
36	0,05330	76	0,05585	16	0,05840	56	0,06095
37	0,05336	77	0,05592	17	0,05847	57	0,06102
38	0,05343	78	0,05598	18	0,05853	58	0,06108
39	0,05349	79	0,05604	19	0,05859	59	0,06114

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,0960	0,06121	0.1000	0,06376	0,1040	0,06631	0,1080	0,06886
61	0,06127	01	0,06382	41	0,06637	81	0,06892
62	0,06133	02	0,06388	42	0,06644	82	0,06899
63	0,06140	03	0,06395	43	0,06650	83	0,06905
64	0,06146	04	0,06401	44	0,06656	84	0,06911
65	0,06153	05	0,06408	45	0,06663	85	0,06918
66	0,06159	06	0,06414	46	0,06669	86	0,06924
67	0,06165	07	0,06420	47	0.06675	87	0,06930
68	0,06172	08	0,06427	48	0,06682	88	0,06937
69	0,06178	09	0,06433	49	0.06688	89	0,06943
0,0970	0,06184	0,1010	0,06439	0,1050	0.06695	0,1090	0,06950
71	0,06191	11	0,06446	51	0,06701	91	0,06956
72	0,06197	12	0,06452	52	0,06707	92	0,06962
73	0,06204	13	0,06459	53	0,06714	93	0,06969
74	0,06210	14	0,06465	54	0,06720	94	0.06975
75	0,06216	15	0,06471	55	0,06726	95	0,06981
76	0,06223	16	0,06478	56	0,06733	96	0.06988
77	0,06229	17	0,06484	57	0,06739	97	0,06994
78	0.06235	18	0,06490	58	0,06746	98	0,07001
79	0,06242	19	0,06497	59	0,06752	99	0,07007
0,0980	0,06248	0,1020	0,06503	0.1060	0,06758	0,1100	0,07013
81	0,06255	21	0,06510	61	0,06765	01	0,07020
82	0,06261	22	0,06516	62	0,06771	02	0,07026
83	0,06267	23	0,06522	63	0.06777	03	0,07032
84	0,06274	24	0,06529	64	0,06784	04	0,07039
85	0,06280	25	0,06535	65	0,06790	05	0.07045
86	0,06286	26	0,06541	66	0.06797	06	0,07052
87	0,06293	27	0,06548	67	0,06803	07	0,07058
88	0,06299	28	0,06554	68	0,06809	08	0,07064
89	0,06306	29	0,06561	69	0,06816	09	0.07071
0,0990	0,06312	0,1030	0,06567	0,1070	0.06822	0.1110	0,07077
91	0.06318	31	0,06573	71	0,06828	11	0,07083
92	0,06325	32	0,06580	72	0,06835	12	0,07090
93	0,06331	33	0,06586	73	0,06841	13	0,07096
94	0,06337	34	0,06592	74	0,06848	14	0,07103
95	0,06344	35	0,06599	75	0,06854	15	0,07109
96	0,06350	36	0,06605	76	0,06860	16	0,07115
97	0,06357	37	0,06612	77	0,06867	17	0,07122
98	0,06363	38	0,06618	78	0,06873	18	0,07128
99	0,06369	39	0,06624	79	0,06879	19	0,07134

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,1120	0,07141	0,1160	0,07396	0,1200	0,07651	0,1240	0,07906
21	0,07147	61	0,07402	01	0,07657	41	0,07912
22	0,07154	62	0,07409	02	0,07664	42	0,07919
23	0,07160	63	0,07415	03	0,07670	43	0,07925
24	0,07166	64	0,07421	04	0,07676	44	0,07931
25	0,07173	65	0,07428	05	0,07683	45	0,07938
26	0,07179	66	0,07434	06	0,07689	46	0,07944
27	0,07185	67	0,07440	07	0,07695	47	0,07951
28	0,07192	68	0,07447	08	0,07702	48	0,07957
29	0,07198	69	0,07453	09	0,07708	49	0,07963
0,1130	0,07205	0,1170	0,07460	0,1210	0,07715	0,1250	0,07970
31	0,07211	71	0,07466	11	0,07721	51	0,07976
32	0,07217	72	0,07472	12	0,07727	52	0,07982
33	0,07224	73	0,07479	13	0,07734	53	0,07989
34	0,07230	74	0,07485	14	0,07740	54	0,07995
35	0,07236	75	0,07491	15	0,07746	55	0,08002
36	0,07243	76	0,07498	16	0,07753	56	0,08008
37	0,07249	77	0,07504	17	0,07759	57	0,08014
38	0,07256	78	0,07511	18	0,07766	58	0,08021
39	0,07262	79	0,07517	19	0,07772	59	0,08027
0,1140	0,07268	0,1180	0,07523	0,1220	0,07778	0,1260	0,08033
41	0,07275	81	0,07530	21	0,07785	61	0,08040
42	0,07281	82	0,07536	22	0,07791	62	0,08046
43	0,07287	83	0,07542	23	0,07798	63	0,08053
44	0,07294	84	0,07549	24	0,07804	64	0,08059
45	0,07300	85	0,07555	25	0,07810	65	0,08065
46	0,07307	86	0,07562	26	0,07817	66	0,08072
47	0,07313	87	0,07568	27	0,07823	67	0,08078
48	0,07319	88	0,07574	28	0,07829	68	0,08084
49	0,07326	89	0,07581	29	0,07836	69	0,08091
0,1150	0,07332	0,1190	0,07587	0,1230	0,07842	0,1270	0,08097
51	0,07338	91	0,07593	31	0,07849	71	0,08104
52	0,07345	92	0,07600	32	0,07855	72	0,08110
53	0,07351	93	0,07606	33	0,07861	73	0,08116
54	0,07358	94	0,07613	34	0,07868	74	0,08123
55	0,07364	95	0,07619	35	0,07874	75	0,08129
56	0,07370	96	0,07625	36	0,07880	76	0,08135
57	0,07377	97	0,07632	37	0,07887	77	0,08142
58	0,07383	98	0,07638	38	0,07893	78	0,08148
59	0,07389	99	0,07644	39	0,07900	79	0,08155

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,1280	0.08161	0,1320	0.08416	0,1360	0,08671	0,1400	0,08926
81	0,08167	21	0,08422	61	0,08677	01	0 08932
82	0,08174	22	0,08429	62	0,08684	02	0,08939
83	0,08180	23	0.08435	63	0,08690	03	0,08945
84	0,08186	24	0,08441	64	0.08696	04	0,08952
85	0,08193	25	0,08448	65	0.08703	05	0,08958
86	0.08199	26	0,08454	66	0,08709	06	0.08964
87	0.08206	27	0.08461	67	0,08716	07	0,08971
88	0.08212	28	0,08467	68	0,08722	08	0,08977
89	0,08218	29	0,08473	69	0,08728	09	0,08983
0,1290	0,08225	0,1330	0,08480	0,1370	0,08735	0,1410	0,08990
91	0,08231	31	0,08486	71	0,08741	11	0,08996
92	0,08237	32	0,08492	72	0,08747	12	0,09003
93	0,08244	33	0,08499	73	0.08754	13	0,09009
94	0,08250	34	0,08505	74	0,08760	14	0,09015
95	0,08257	35	0,08512	75	0,08767	15	0,09022
96	0,08263	36	0,08518	76	0,08773	16	0,09028
97	0,08269	37	0,08524	77	0.08779	17	0,09034
98	0,08276	38	0,08531	78	0,08786	18	0,09041
99	0,08282	39	0,08537	79	0,08792	19	0,09047
0,1300	0,08288	0,1340	0,08543	0,1380	0,08798	0,1420	0.09054
01	0,08295	41	0,08550	81	0,08805	21	0,09060
02	0,08301	42	0,08556	82	0,08811	22	0,09066
03	0,08308	43	0,08563	83	0,08818	23	0,09073
04	0,08314	44	0,08569	84	0,08824	24	0,09079
05	0,08320	45	0.08575	85	0.08830	25	0,09085
06	0,08327	46	0,08582	86	0,08837	26	0,09092
07	0.08333	47	0,08588	87	0,08843	27	0,09098
08	0,08339	48	0.08594	88	0,08849	28	0,09105
09	0,08346	49	0,08601	89	0,08856	29	0,09111
0,1310	0,08352	0,1350	0,08607	0,1390	0,08862	0,1430	0,09117
11	0,08359	51	0,08614	91	0,08869	31	0.09124
12	0,08365	52	0.08620	92	0,08875	32	0,09130
13	0,08371	53	0,08626	93	0,08881	33	0.09136
14	0.08378	54	0,08633	94	0,08888	34	0,09143
15	0,08384	55	0,08639	95	0.08894	35	0.09149
16	0,08390	56	0,08645	96	0,08901	36	0.09156
17	0.08397	57	0,08652	97	0,08907	37	0,09162
18	0,08403	58	0,08658	98	0,08913	38	0,09168
19	0,08410	59	0,08665	99	0,08920	39	0,09175

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,1440	0,09181	0,1480	0,09436	0,1520	0,09691	0,1560	0,09946
41	0,09187	81	0,09442	21	0,09697	61	0,09952
42	0,09194	82	0,09449	22	0,09704	62	0,09959
43	0,09200	83	0,09455	23	0,09710	63	0,09965
44	0,09207	84	0,09462	24	0,09717	64	0,09972
45	0,09213	85	0,09468	25	0,09723	65	0,09978
46	0,09219	86	0,09474	26	0,09729	66	0,09984
47	0,09226	87	0,09481	27	0,09736	67	0,09991
48	0,09232	88	0,09487	28	0,09742	68	0,09997
49	0,09238	89	0,09493	29	0,09748	69	0,10004
0,1450	0,09245	0,1490	0,09500	0,1530	0,09755	0,1570	0,10010
51	0,09251	91	0,09506	31	0,09761	71	0,10016
52	0,09258	92	0,09513	32	0,09768	72	0,10023
53	0,09264	93	0,09519	33	0,09774	73	0,10029
54	0,09270	94	0,09525	34	0,09780	74	0,10035
55	0,09277	95	0,09532	35	0,09787	75	0,10042
56	0,09283	95	0,09538	36	0,09793	76	0,10048
57	0,09289	96	0,09544	37	0,09799	77	0,10055
58	0,09296	97	0,09551	38	0,09806	78	0,10061
59	0,09302	98	0,09557	39	0,09812	79	0,10067
0,1460	0,09309	0,1500	0,09564	0,1540	0,09819	0,1580	0,10074
61	0,09315	01	0,09570	41	0,09825	81	0,10080
62	0,09321	02	0,09576	42	0,09831	82	0,10086
63	0,09328	03	0,09583	43	0,09838	83	0,10093
64	0,09334	04	0,09589	44	0,09844	84	0,10099
65	0,09340	05	0,09595	45	0,09850	85	0,10106
66	0,09347	06	0 09602	46	0,09857	86	0,10112
67	0,09353	07	0,09608	47	0,09863	87	0,10118
68	0,09360	08	0,09615	48	0,09870	88	0,10125
69	0,09366	09	0,09621	49	0,09876	89	0,10131
0,1470	0,09372	0,1510	0,09627	0,1550	0,09882	0,1590	0,10137
71	0,09379	11	0,09634	51	0,09889	91	0,10144
72	0,09385	12	0,09640	52	0,09895	92	0,10150
73	0,09391	13	0,09646	53	0,09901	93	0,10157
74	0,09398	14	0,09653	54	0,09908	94	0,10163
75	0,09404	15	0,09659	55	0,09914	95	0,10169
76	0,09411	16	0,09666	56	0,09921	96	0,10176
77	0,09417	17	0,09672	57	0,09927	97	0,10182
78	0,09423	18	0,09678	58	0,09933	98	0,10188
79	0,09430	19	0,09685	59	0,09940	99	0,10195

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,1600	0,10201	0,1640	0,10456	0,1680	0,10711	0,1720	0,10966
01	0,10208	41	0,10463	81	0,10718	21	0,10973
02	0,10214	42	0,10469	82	0,10724	22	0,10979
03	0,10220	43	0.10475	83	0,10730	23	0,10985
04	0,10227	44	0,10482	84	0.10737	24	0,10992
05	0,10233	45	0,10488	85	0,10743	25	0,10998
06	0.10239	46	0,10494	86	0,10749	26	0,11004
07	0.10246	47	0,10501	87	0,10756	27	0,11011
08	0.10252	48	0,10507	88	0,10762	28	0,11017
09	0.10259	49	0,10514	89	0,10779	29	0,11024
0,1610	0,10265	0,1650	0.10520	0,1690	0,10775	0,1730	0,11030
11	0.10271	51	0,10526	91	0,10781	31	0,11036
12	0,10278	52	0.10533	92	0,10788	32	0,11043
13	0,10284	53	0,10539	93	0,10794	33	0,11049
14	0,10290	54	0,10545	94	0.10800	34	0,11055
15	0,10297	55	0,10552	95	0,10807	35	0,11062
16	0,10303	56	0,10558	96	0,10813	36	0.11068
17	0,10310	57	0,10565	97	0,10820	37	0,11075
18	0,10316	58	0,10571	98	0,10826	38	0,11081
19	0,10322	59	0,10577	99	0,10832	39	0,11087
0,1620	0,10329	0,1660	0.10584	0,1700	0.10839	0,1740	0,11094
21	0,10335	61	0,10590	01	0,10845	41	0,11100
22	0,10341	62	0,10596	02	0.10851	42	0,11107
23	0,10348	63	0,10603	03	0,10858	43	0,11113
24	0.10354	64	0.10609	04	0,10864	44	0,11119
25	0.10361	65	0,10616	05	0,10871	45	0,11126
26	0,10367	66	0,10622	06	0,10877	46	0,11132
27	0,10373	67	0.10628	07	0.10883	47	0,11138
28	0,10380	68	0.10635	08	0,10890	48	0,11145
29	0,10386	69	0,10641	09	0.10896	49	0,11151
0,1630	0,10392	0,1670	0,10647	0,1710	0,10902	0,1750	0.11158
31	0.10399	71	0.10654	11	0,10909	51	0.11164
32	0,10405	72	0,10660	12	0,10915	52	0,11170
33	0,10412	73	0,10667	13	0.10922	53	0,11177
34	0,10418	74	0,10673	14	0,10928	54	0,11183
35	0,10424	75	0,10679	15	0,10934	55	0,11189
36	0,10431	76	0,10686	16	0,10941	56	0,11196
37	0,10437	77	0,10692	17	0,10947	57	0,11202
38	0,10443	78	0,10698	18	0,10953	58	0,11209
39	0,10450	79	0.10705	19	0,10960	59	0,11215

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,1760	0,11221	0,1800	0,11476	0,1840	0,11731	0,1880	0,11986
61	0,11228	01	0,11483	41	0,11738	81	0,11993
62	0,11234	02	0,11489	42	0,11744	82	0,11999
63	0,11240	03	0,11495	43	0,11750	83	0,12005
64	0,11247	04	0,11502	44	0,11757	84	0,12012
65	0,11253	05	0,11508	45	0,11763	85	0,12018
66	0,11260	06	0,11515	46	0,11770	86	0,12025
67	0,11266	07	0,11521	47	0,11776	87	0,12031
68	0,11272	08	0,11527	48	0,11782	88	0,12037
69	0,11279	09	0,11534	49	0,11789	89	0,12044
0,1770	0,11285	0,1810	0,11540	0,1850	0,11795	0,1890	0,12050
71	0,11291	11	0,11546	51	0,11801	91	0,12056
72	0,11298	12	0,11553	52	0,11808	92	0,12063
73	0,11304	13	0,11559	53	0,11814	93	0,12069
74	0,11311	14	0,11566	54	0,11821	94	0,12076
75	0,11317	15	0,11572	55	0,11827	95	0,12082
76	0,11323	16	0,11578	56	0,11833	96	0,12088
77	0,11330	17	0,11585	57	0,11840	97	0,12095
78	0,11336	18	0,11591	58	0,11846	98	0,12101
79	0,11342	19	0,11597	59	0,11852	99	0,12107
0,1780	0,11349	0,1820	0,11604	0,1860	0,11859	0,1900	0,12114
81	0,11355	21	0,11610	61	0,11865	01	0,12120
82	0,11362	22	0,11617	62	0,11872	02	0,12127
83	0,11368	23	0,11623	63	0,11878	03	0,12133
84	0,11374	24	0,11629	64	0,11884	04	0,12139
85	0,11381	25	0,11636	65	0,11891	05	0,12146
86	0,11387	26	0,11642	66	0,11897	06	0,12152
87	0,11393	27	0,11648	67	0,11903	07	0,12158
88	0,11400	28	0,11655	68	0,11910	08	0,12165
89	0,11406	29	0,11661	69	0,11916	09	0,12171
0,1790	0,11413	0,1830	0,11668	0,1870	0,11923	0,1910	0,12178
91	0,11419	31	0,11674	71	0,11929	11	0,12184
92	0,11425	32	0,11680	72	0,11935	12	0,12190
93	0,11432	33	0,11687	73	0,11942	13	0,12197
94	0,11438	34	0,11693	74	0,11948	14	0,12203
95	0,11444	35	0,11699	75	0,11954	15	0,12210
96	0,11451	36	0,11706	76	0,11961	16	0,12216
97	0,11457	37	0,11712	77	0,11967	17	0,12222
98	0,11464	38	0,11719	78	0,11974	18	0,12229
99	0,11470	39	0,11725	79	0,11980	19	0,12235

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,1920	0.12241	0,1960	0,12496	0,2000	0.12751	0,2040	0,13006
21	0,12248	61	0,12503	01	0,12758	41	0,13013
22	0,12254	62	0,12509	02	0,12764	42	0,13019
23	0,12261	63	0,12516	03	0,12771	43	0,13026
24	0,12267	64	0,12522	04	0,12777	44	0,13032
25	0,12273	65	0,12528	05	0,12783	45	0,13038
26	0,12280	66	0,12535	06	0,12790	46	0,13045
27	0,12286	67	0,12541	07	0,12796	47	0,13051
28	0.12292	68	0,12547	08	0,12802	48	0,13057
29	0.12299	69	0,12554	09	0,12809	49	0,13064
0,1930	0,12305	0,1970	0,12560	0,2010	0,12815	0,2050	0,13070
31	0,12312	71	0,12567	11	0,12822	51	0,13077
32	0,12318	72	0,12573	12	0,12828	52	0,13083
33	0,12324	73	0,12579	13	0,12834	53	0,13089
34	0,12331	74	0,12586	14	0,12841	54	0,13096
35	0,12337	75	0,12592	15	0,12847	55	0.13102
36	0,12343	76	0,12598	16	0,12853	56	0,13108
37	0,12350	77	0,12605	17	0,12860	57	0,13115
38	0,12356	78	0,12611	18	0,12866	58	0.13121
39	0,12363	79	0,12618	19	0,12873	59	0.13128
0,1940	0,12369	0,1980	0,12624	0,2020	0,12879	0,2060	0,13134
41	0,12375	81	0,12630	21	0,12885	61	0.13140
42	0,12382	82	0,12637	22	0.12892	62	0,13147
43	0,12388	83	0,12643	23	0,12898	63	0,13153
44	0,12394	84	0.12649	24	0,12904	64	0,13159
45	0,12401	85	0,12656	25	0,12911	65	0.13166
46	0,12407	86	0,12662	26	0,12917	66	0,13172
47	0.12414	87	0,12669	27	0,12924	67	0,13179
48	0,12420	88	0,12675	28	0.12930	68	0,13185
49	0,12426	89	0,12681	29	0,12936	69	0,13191
0,1950	0,12433	0,1990	0,12688	0,2030	0,12943	0,2070	0,13198
51	0.12439	91	0,12694	31	0.12949	71	0,13204
52	0,12445	92	0,12700	32	0,12955	72	0.13210
53	0,12452	93	0,12707	33	0,12962	73	0,13217
54	0,12458	94	0,12713	34	0,12968	74	0 13223
55	0,12465	95	0.12720	35	0,12975	75	0,13230
56	0.12471	96	0,12726	36	0,12981	76	0,13236
57	0,12477	97	0,12732	37	0,12987	77	0,13242
58	0,12484	98	0.12739	38	0,12994	78	0,13249
59	0,12490	99	0.12745	39	0,13000	79	0,13255

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,2080	0,13261	0,2120	0,13517	0,2160	0,13772	0,2200	0,14027
81	0,13268	21	0,13523	61	0,13778	01	0.14033
82	0,13274	22	0,13529	62	0,13784	02	0,14039
83	0,13281	23	0,13536	63	0,13791	03	0,14046
84	0,13287	24	0.13542	64	0,13797	04	0,14052
85	0.13293	25	0,13548	65	0,13803	05	0,14058
86	0,13300	26	0,13555	66	0,13810	06	0,14065
87	0.13306	27	0,13561	67	0,13816	07	0,14071
88	0,13313	28	0,13568	68	0,13823	08	0,14078
89	0,13319	29	0,13574	69	0,13829	09	0,14084
0,2090	0.13325	0,2130	0.13580	0,2170	0,13835	0,2210	0,14090
91	0,13332	31	0,13587	71	0,13842	11	0,14097
92	0,13338	32	0,13593	72	0,13848	12	0,14103
93	0,13344	33	0,13599	73	0,13854	13	0,14109
94	0,13351	34	0 13606	74	0.13861	14	0,14116
95	0,13357	35	0,13612	75	0,13867	15	0,14122
96	0.13364	36	0,13619	76	0,13874	16	0,14129
97	0,13370	37	0,13625	77	0,13880	17	0,14135
98	0,13376	38	0,13631	78	0,13886	18	0.14141
99	0,13383	39	0,13638	79	0,13893	19	0,14148
0,2100	0,13389	0,2140	0,13644	0,2180	0,13899	0,2220	0,14154
01	0,13395	41	0,13650	81	0,13905	21	0,14160
02	0,13402	42	0,13657	82	0,13912	22	0,14167
03	0.13408	43	0.13663	83	0,13918	23	0,14173
04	0,13415	44	0,13670	84	0,13925	24	0,14180
05	0,13421	45	0,13676	85	0,13931	25	0,14186
06	0,13427	46	0,13682	86	0.13937	26	0,14192
07	0,13434	47	0,13689	87	0,13944	27	0,14199
08	0,13440	48	0,13695	88	0.13950	28	0,14205
09	0,13446	49	0,13701	89	0,13956	29	0,14211
0,2110	0,13453	0,2150	0,13708	0,2190	0,13963	0,2230	0,14218
11	0,13459	51	0,13714	91	0,13969	31	0,14224
12	0,13466	52	0,13721	92	0,13976	32	0,14231
13	0,13472	53	0,13727	93	0,13982	33	0,14237
14	0,13478	54	0,13733	94	0.13988	34	0,14243
15	0,13485	55	0,13740	95	0,13995	35	0,14250
16	0,13491	56	0,13746	96	0,14001	36	0,14256
17	0,13497	57	0,13752	97	0,14007	37	0,14262
18	0,13504	58	0,13759	98	0,14014	38	0,14269
19	0,13510	59	0,13765	99	0,14020	39	0,14275

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,2240	0.14282	0,2280	0,14537	0,2320	0,14792	0.2360	0,15047
41	0,14288	81	0,14543	21	0,14798	61	0,15053
42	0,14294	82	0.14549	22	0,14804	62	0,15059
43	0.14301	83	0,14556	23	0,14811	63	0,15066
44	0,14307	84	0,14562	24	0,14817	64	0,15072
45	0,14313	85	0,14569	25	0,14824	65	0,15079
46	0,14320	86	0,14575	26	0.14830	66	0,15085
47	0,14326	87	0,14581	27	0,14836	67	0,15091
48	0,14333	88	0,14588	28	0,14843	68	0,15098
49	0,14339	89	0,14594	29	0,14849	69	0,15104
0,2250	0,14345	0,2290	0,14600	0,2330	0,14855	0,2370	0,15110
51	0,14352	91	0,14607	31	0,14862	71	0,15117
52	0,14358	92	0,14613	32	0,14868	72	0,15123
53	0,14364	93	0,14620	33	0,14875	73	0,15130
54	0.14371	94	0,14626	34	0,14881	74	0,15136
55	0,14377	95	0,14632	35	0,14887	75	0,15142
56	0,14384	96	0,14639	36	0,14894	76	0,15149
57	0,14390	97	0,14645	37	0,14900	77	0,15155
58	0,14396	98	0,14651	38	0,14906	78	0,15161
59	0,14403	99	0,14658	39	0,14913	79	0,15168
0,2260	0,14409	0,2300	0,14664	0,2340	0,14919	0,2380	0,15174
61	0,14416	01	0.14671	41	0,14926	81	0,15181
62	0,14422	02	0,14677	42	0,14932	82	0,15187
63	0,14428	03	0,14683	43	0,14938	83	0,15193
64	0,14435	04	0,14690	44	0.14945	84	0,15200
65	0,14441	05	0,14696	45	0,14951	85	0,15206
66	0,14447	06	0,14702	46	0,14957	86	0,15212
67	0,14454	07	0,14709	47	0,14964	87	0,15219
68	0,14460	08	0,14715	48	0,14970	88	0,15225
69	0,14467	09	0,14722	49	0,14977	89	0,15232
0,2270	0,14473	0,2310	0,14728	0,2350	0,14983	0,2390	0,15238
71	0,14479	11	0,14734	51	0,14989	91	0,15244
72	0,14486	12	0,14741	52	0.14996	92	0,15251
73	0,14492	13	0.14747	53	0,15002	93	0,15257
74	0,14498	14	0,14753	54	0,15008	94	0,15263
75	0,14505	15	0,14760	55	0,15015	95	0,15270
76	0,14511	16	0,14766	56	0.15021	96	0.15276
77	0,14518	17	0,14773	57	0,15028	97	0,15283
78	0,14524	18	0,14779	58	0,15034	98	0,15289
79	0,14530	19	0,14785	59	0,15040	99	0,15395

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,2400	0,15302	0,2440	0,15557	0,2480	0,15812	0,2520	0,16067
01	0,15308	41	0,15563	81	0,15818	21	0,16073
02	0,15314	42	0,15570	82	0,15825	22	0,16080
03	0,15321	43	0,15576	83	0,15831	23	0,16086
04	0,15327	44	0,15582	84	0,15837	24	0,16092
05	0,15334	45	0,15589	85	0,15844	25	0,16099
06	0,15340	46	0,15595	86	0,15850	26	0,16105
07	0,15346	47	0,15601	87	0,15856	27	0,16111
08	0,15353	49	0,15608	88	0,15863	28	0,16118
09	0,15359	40	0,15614	89	0,15869	29	0,16124
0,2410	0.15365	0,2450	0,15621	0,2490	0,15876	0,2530	0,16131
11	0,15372	51	0,15627	91	0,15882	31	0,19137
12	0,15378	52	0,15633	93	0,15888	32	0,16143
13	0,15385	53	0,15640	93	0,15895	33	0,16150
14	0,15391	54	0,15646	94	0,15901	34	0,16156
15	0,15397	55	0,15652	95	0,15907	35	0,16162
16	0,15404	56	0,15659	96	0.15914	36	0,16169
17	0,15410	57	0,15665	67	0,15920	37	0,16175
18	0,15416	58	0,15672	98	0,15927	38	0,16182
19	0,15423	59	0,15678	99	0,15933	39	0,16188
0,2420	0,15429	0,2460	0,15684	0,2500	0,15939	0,2540	0,16194
21	0,15436	61	0,15691	01	0,15946	41	0,16201
22	0,15442	62	0,15697	02	0,15952	42	0,16207
23	0,15448	63	0,15703	03	0,15958	43	0,16213
24	0,15455	64	0,15710	04	0,15965	44	0,16220
25	0,15461	65	0,15716	05	0,15971	45	0,16226
26	0,15467	66	0,15723	06	0,15978	46	0,16233
27	0,15474	67	0,15729	07	0,15984	47	0,16239
28	0,15480	68	0,15735	08	0,15990	48	0,16245
29	0,15487	69	0,15742	09	0,15997	49	0,16252
0,2430	0,15493	0,2470	0,15748	0,2510	0,16003	0,2550	0,16258
32	0,15499	71	0,15754	11	0,16009	51	0,16264
32	0,15506	72	0,15761	12	0,16016	52	0,16271
33	0,15512	73	0.15767	13	0,16022	53	0,16277
34	0,15519	74	0,15774	14	0,16029	54	0,16284
35	0,15525	75	0,15780	15	0,16035	55	0,16290
36	0,15531	76	0,15786	16	0,16041	56	0,16296
37	0,15538	77	0,15793	17	0,16048	57	0,16303
38	0,15544	78	0,15799	18	0,16054	58	0,16309
39	0,15550	79	0,15805	19	0,16060	59	1,16315

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,2560	0,16322	0,2600	0,16577	0,2640	0,16832	0,2680	0,17087
61	0,16328	01	0.16583	41	0.16838	81	0,17093
62	0,16335	02	0,16590	42	0,16845	82	0,17100
63	0,16341	03	0,16596	43	0,16851	83	0.17106
64	0,16347	04	0,16602	44	0,16857	84	0,17112
65	0,16354	05	0,16609	45	0,16864	85	0,17119
66	0,16360	06	0,16615	46	0,16870	86	0,17125
67	0,16366	07	0,16622	47	0,16877	87	0,17132
68	0,16373	08	0,16628	48	0,16883	88	0,17138
69	0,16379	09	0,16634	49	0,16889	89	0,17144
0,2570	0,16386	0,2610	0,16641	0,2650	0,16996	0,2690	0,17151
71	0,16392	11	0,16647	51	0,16902	91	0,17157
72	0,16398	12	0,16653	52	0,16908	92	0,17163
73	0,16405	13	0,16660	53	0,16915	93	0,17170
74	0,16411	14	0,16666	54	0,16921	94	0,17176
75	0,16417	15	0,16673	55	0,16928	95	0,17183
76	0,16424	16	0,16679	56	0,16934	96	0,17189
77	0,16430	17	0,16685	57	0,16940	97	0,17195
78	0,16437	18	0,26692	58	0,16947	98	0,17202
79	0,16443	19	0,16698	59	0,16953	99	0,17208
0,2580	0,16449	0,2620	0,16704	0,2660	0,16959	0,2700	0,17214
81	0,16456	21	0,16711	61	0,16966	01	0.17221
82	0,16462	22	0.16717	62	0,16972	02	0,17227
83	0,16468	23	0,16724	63	0,16979	03	0,17234
84	0,16475	24	0,16730	64	0,16985	04	0,17240
85	0,16481	25	0,16736	65	0.16991	05	0,17246
86	0,16488	26	0.16743	66	0,16998	06	0,17253
87	0,16494	27	0,16749	67	0,17004	07	0,17259
88	0,16500	28	0,16755	68	0,17010	08	0,17265
89	0,16507	29	0,16762	69	0.17017	09	0,17272
0,2590	0,16513	0,2630	0,16768	0,2670	0,17023	0,2710	0,17278
91	0,16519	31	0,16775	71	0,17030	11	0,17285
92	0,16526	32	0,16781	72	0,17036	12	0,17291
93	0,16532	33	0,16787	73	0,17042	13	0,17297
94	0.16539	34	0,16794	74	0,17049	14	0,17304
95	0,16545	35	0,16800	75	0,17055	15	0,17310
96	0,16551	36	0,16806	76	0,17061	16	0,17316
97	0.16558	37	0,16813	77	0.17068	17	0,17323
98	0,16564	38	0,16819	78	0,17074	18	0,17329
99	0,16570	39	0,16826	79	0.17081	19	0,17336

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,2720	0,17342	0,2760	0,17597	0,2800	0,17852	0,2840	0,18107
21	0,17348	61	0,17603	01	0,17858	41	0,18113
22	0,17355	62	0,17610	02	0,17865	42	0.18120
23	0,17361	63	0,17616	03	0,17871	43	0,18126
24	0,17367	64	0,17622	04	0,17878	44	0,18133
25	0,17374	65	0,17629	05	0,17884	45	0,18139
26	0,13780	66	0,17635	06	0,17890	46	0,18145
27	0,17387	67	0,17642	07	0,17897	47	0,18152
28	0,17393	68	0,17648	08	0,17903	48	0,18158
29	0,17399	69	0,17654	09	0,17909	49	0.18164
0,2730	0,17406	0,2770	0,17661	0,2810	0,17916	0.2850	0,18171
31	0,17412	71	0,17667	11	0,17922	51	0,18177
32	0,17418	72	0,17673	12	0,17929	52	0,18184
33	0,17425	73	0,17680	13	0,17935	53	0,18190
34	0,17431	74	0,17686	14	0,17941	54	0,18196
35	0,17438	75	0,17693	15	0,17948	55	0,18203
36	0.17444	76	0,17699	16	0,17954	56	0,18209
37	0.17450	77	0,17705	17	0,17960	57	0,18215
38	0.17457	78	0,17712	18	0,17967	58	0,18222
39	0,17463	79	0,17718	19	0,17973	59	0,18228
0,2740	0,17469	0,2780	0,17725	0,2820	0,17980	0,2860	0,18235
41	0,17476	81	0,17731	21	0,17986	61	0,18241
42	0,17482	82	0,17737	22	0,17992	62	0,18247
43	0,17489	83	0,17744	23	0,17999	63	0,18254
44	0,17495	84	0,17750	24	0,18005	64	0,18260
45	0,17501	85	0,17756	25	0,18011	65	0,18266
46	0,17508	86	0,17763	26	0,18018	66	0.18273
47	0,17514	87	0,17769	27	0,18024	67	0,18279
48	0,17520	88	0.17776	28	0,18031	68	0,18286
49	0.17527	89	0,17782	29	0,18037	69	0,18292
0,2750	0,17533	0,2790	0,17788	0,2830	0.18043	0,2870	0.18298
51	0,17540	91	0,17795	31	0,18050	71	0,18305
52	0,17546	92	0,17801	32	0,18056	72	0.18311
53	0,17552	93	0,17807	33	0,18062	73	0,18317
54	0,17559	94	0,17814	34	0,18069	74	0,18324
55	0,17565	95	0,17820	35	0,18075	75	0,18330
56	0,17571	96	0,17827	36	0,18082	76	0.18337
57	0,17578	97	0,17833	37	0,18088	77	0,18343
58	0,17584	98	0,17839	38	0,18094	78	0,18349
59	0,17591	99	0,17846	39	0.18101	79	0,18356

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,2880	0,18362	0,2920	0,18617	0,2960	0,18872	0,3000	0,19127
81	0,18368	21	0,18623	61	0,18879	01	0,19134
82	0,18375	22	0,18630	62	0,18885	02	0,19140
83	0,18381	23	0,18636	63	0,18891	03	0,19146
84	0,18388	24	0,18643	64	0,18898	04	0,19153
85	0,18394	25	0,18649	65	0,18904	05	0,19159
86	0,18400	26	0,18655	66	0,18910	06	0,19165
87	0.18407	27	0,18662	67	0,18917	07	0,19172
88	0.18413	28	0,18668	68	0,18923	08	0,19178
89	0,18419	29	0,18674	69	0.18930	09	0,19185
0,2890	0,18426	0,2930	0,18681	0,2970	0,18936	0,3010	0,19191
91	0,18432	31	0,18687	71	0,18942	11	0,19197
92	0,18439	32	0,18694	72	0,18949	12	0,19204
93	0,18445	33	0,18700	73	0,18955	13	0,19210
94	0,18451	34	0.18706	74	0.18961	14	0,19216
95	0,18458	35	0,18713	75	0,18968	15	0,19223
96	0.18464	36	0,18719	76	0.18974	16	0,19229
97	0,18470	37	0,18725	77	0,18981	17	0,19236
98	0,18477	38	0.18732	78	0,18987	18	0,19242
99	0,18483	39	0,18738	79	0,18993	19	0,19248
0,2900	0,18490	0,2940	0,18745	0.2980	0.19000	0,3020	0,19255
01	0,18496	41	0,18751	81	0.19006	21	0,19261
02	0,18502	42	0,18757	82	0,19012	22	0,19267
03	0,18509	43	0,18764	83	0,19019	23	0,19274
04	0,18515	44	0,18770	84	0,19025	24	0,19280
05	0,18521	45	0.18776	85	0.19032	25	0,19287
06	0,18528	46	0,18783	86	0,19038	26	0,19293
07	0.18534	47	0,18789	87	0,19044	27	0,19299
08	0,18541	48	0,18796	88	0.19051	28	0,19306
09	0,18547	49	0,18802	89	0,19057	29	0,19312
0,2910	0.18553	0,2950	0,18808	0,2990	0,19063	0,3030	0,19318
11	0,18560	51	0,18815	91	0,19070	31	0,19325
12	0,18566	52	0,18821	92	0,19076	32	0,19331
13	0,18572	53	0,18828	93	0,19083	33	0,19338
14	0,18579	54	0,18834	94	0,19089	34	0,19344
15	0,18585	55	0,18840	95	0,19095	35	0,19350
16	0,18592	56	0,18847	96	0,19102	36	0.19357
17	0,18598	57	0,18853	97	0,19108	37	0,19363
18	0.18604	58	0,18859	98	0,19114	38	0,19369
19	0.18611	59	0.18866	99	0,19121	39	0,19376

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,3040	0,19382	0,3080	0,19637	0,3120	0,19892	0,3160	0,20147
41	0,19389	81	0,19644	21	0,19899	61	0,20154
42	0,19395	82	0,19650	22	0,19905	62	0,20160
43	0,19401	83	0,19656	23	0 19911	63	0,20166
44	0,19408	84	0.19663	24	0.19918	64	0,20173
45	0,19414	85	0.19669	25	0,19924	65	0.20179
46	0,19420	86	0,19675	26	0,19931	66	0,20186
47	0,19427	87	0,19682	27	0,19937	67	0,20192
48	0,19433	88	0,19688	28	0,19943	68	0.20198
49	0.19440	89	0,19695	29	0,19950	69	0,20205
0,3050	0,19446	0,3090	0.19701	0,3130	0,19956	0,3170	0,20211
51	0,19452	91	0,19707	31	0,19962	71	0.20217
52	0.19459	92	0.19714	32	0,19969	72	0,20224
53	0,19465	93	0.19720	33	0,19975	73	0.20230
54	0.19471	94	0,19726	34	0,19982	74	0,20237
55	0,19478	95	0,19733	35	0,19988	75	0.20243
56	0,19484	96	0,19739	36	0,19994	76	0,20249
57	0,19491	97	0.19746	37	0,20001	77	0,20256
58	0,19497	98	0.19752	38	0.20007	78	0,20262
59	0,19503	99	0,19758	39	0,20013	79	0,20268
0.3060	0.19510	0,3100	0,19765	0,3140	0,20020	0,3180	0,20275
61	0.19516	01	0,19771	41	0,20026	81	0,20281
62	0.19522	02	0,19777	42	0.20033	82	0,20288
63	0,19529	03	0.19784	43	0.20039	83	0.20294
64	0,19535	04	0,19790	44	0,20045	84	0,20300
65	0,19542	05	0,19797	45	0,20052	85	0,20307
66	0,19548	06	0,19803	46	0,20058	86	0,20313
67	0,19554	07	0,19809	47	0,20064	87	0,20319
68	0,19561	08	0,19816	48	0,20071	88	0,20326
69	0,19567	09	0,19822	49	0,20077	89	0,20332
0,3070	0,19573	0,3110	0,19828	0,3150	0,20084	0,3190	0,20339
71	0,19580	11	0,19835	51	0,20090	91	0,20345
72	0,19586	12	0,19841	52	0,20096	92	0,20351
73	0,19593	13	0.19848	53	0,20103	93	0,20358
74	0,19599	14	0,19854	54	0,20109	94	0,20364
75	0.19605	15	0,19860	55	0,20115	95	0,20370
76	0,19612	16	0,19867	56	0,20122	96	0,20377
77	0,19618	17	0,19873	57	0,20128	97	0,20383
78	0,19624	18	0,19879	58	0,20135	98	0,20390
79	0.19631	19	0,19886	59	0.20141	99	0,20396

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,3200	0,20402	0,3240	0,20657	0,3280	0,20912	0,3320	0,21167
01	0,20409	41	0,20664	81	0,20919	21	0,21174
02	0,20415	42	0,20670	82	0,20925	22	0,21180
03	0,20421	43	0,20676	83	0,20931	23	0,21187
04	0,20428	44	0,20683	84	0,20938	24	0,21193
05	0,20434	45	0,20689	85	0,20944	25	0,21199
06	0,20441	46	0,20696	86	0,20951	26	0,21206
07	0,20447	47	0,20702	87	0,20957	27	0,21212
08	0,20453	48	0,20708	88	0,20963	28	0,21218
09	0,20460	49	0,20715	89	0,20970	29	0,21225
0,3210	0,20466	0,3250	0,20721	0,3290	0,20976	0,3330	0,21231
11	0,20472	51	0,20727	91	0,20982	31	0,21238
12	0,20479	52	0,20734	92	0,20989	32	0,21244
13	0.20485	53	0,20740	93	0,20995	33	0,21250
14	0,20492	54	0,20747	94	0,21002	34	0,21257
15	0,20498	55	0,20753	95	0,21008	35	0,21263
16	0,20504	56	0,20759	96	0.21014	36	0,21269
17	0,20511	57	0,20766	97	0,21021	37	0,21276
18	0,20517	58	0,20772	98	0,21027	38	0,21282
19	0,20523	59	0.20778	99	0,21034	39	0,21289
0,3220	0,20530	0,3260	0,20785	0,3300	0,21040	0,3340	0,21295
21	0,20536	61	0,20791	01	0,21046	41	0,21301
22	0,20543	62	0,20798	02	0.21053	42	0.21308
23	0,20549	63	0,20804	03	0,21059	43	0,21314
24	0,20555	64	0,20810	04	0,21065	44	0,21320
25	0,20562	65	0,20817	05	0.21072	45	0,21327
26	0,20568	66	0,20823	06	0,21078	46	0,21333
27	0,20574	67	0,20829	07	0,21085	47	0,21340
28	0,20581	68	0,20836	08	0,21091	48	0,21346
29	0.20587	69	0,20842	09	0,21097	49	0,21352
0,3230	0,20594	0,3270	0,20849	0,3310	0.21104	0,3350	0.21359
31	0,20600	71	0,20855	11	0,21110	51	0,21365
32	0,20606	72	0,20861	12	0,21116	52	0,21371
33	0,20613	73	0,20868	13	0,21123	53	0,21378
34	0,20619	74	0,20874	14	0,21129	54	0,21384
35	0.20625	75	0,20880	15	0,21136	55	0,21391
36	0,20632	76	0,20887	16	0,21142	56	0,21397
37	0,20638	77	0,20893	17	0,21148	57	0,21403
38	0,20645	78	0,20900	18	0,21155	58	0,21410
39	0,20651	79	0,20906	19	0,21161	59	0,21416

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,3360	0,21422	0,3400	0,21677	0,3440	0,21932	0,3480	0,22188
61	0,21429	01	0,21684	41	0,21939	81	0,22194
62	0,21435	02	0,21690	42	0,21945	82	0,22200
63	0,21442	03	0,21697	43	0,21952	83	0,22207
64	0,21448	04	0,21703	44	0,21958	84	0,22213
65	0,21454	05	0,21709	45	0,21964	85	0,22219
66	0,21461	06	0,21716	46	0,21971	86	0,22226
67	0,21467	07	0,21722	47	0,21977	87	0,22232
68	0,21473	08	0,21728	48	0,21983	88	0,22239
69	0,21480	09	0,21735	49	0,21990	89	0,22245
0,3370	0,21486	0,3410	0,21741	0,3450	0,21996	0,3490	0,22251
71	0,21493	11	0,21748	51	0,22003	91	0,22258
72	0,21499	12	0,21754	52	0,22009	92	0,22264
73	0,21505	13	0,21760	53	0,22015	93	0,22270
74	0,21512	14	0,21767	54	0,22022	94	0,22277
75	0,21518	15	0,21773	55	0,22028	95	0,22283
76	0,21524	16	0,21779	56	0,22034	96	0,22290
77	0,21531	17	0,21786	57	0,22041	97	0,22296
78	0,21537	18	0,21792	58	0,22047	98	0,22302
79	0,21544	19	0,21799	59	0,22054	99	0,22309
0,3380	0,21550	0,3420	0,21805	0,3460	0,22060	0,3500	0,22315
81	0,21556	21	0,21811	61	0,22066	01	0,22321
82	0,21563	22	0,21818	62	0,22073	02	0,22328
83	0,21569	23	0,21824	63	0,22079	03	0,22334
84	0,21575	24	0,21830	64	0,22085	04	0,22341
85	0,21582	25	0,21837	65	0,22092	05	0,22347
86	0,21588	26	0,21843	66	0,22098	06	0,22353
87	0,21595	27	0,21850	67	0,22105	07	0,22360
88	0,21601	28	0,21856	68	0,22111	08	0,22366
89	0,21607	29	0,21862	69	0,22117	09	0,22372
0,3390	0,21614	0,3430	0,21869	0,3470	0,22124	0,3510	0,22379
91	0,21620	31	0,21875	71	0,22130	11	0,22385
92	0,21626	32	0,21881	72	0,22136	12	0,22392
93	0,21633	33	0,21888	73	0,22143	13	0,22398
94	0,21639	34	0,21894	74	0,22149	14	0,22404
95	0,21646	35	0,21901	75	0,22156	15	0,22411
96	0,21652	36	0,21907	76	0,22162	16	0,22417
97	0,21658	37	0,21913	77	0,22168	17	0,22423
98	0,21665	38	0,21920	78	0,22175	18	0,22430
99	0,21671	39	0,21926	79	0,22181	19	0,22436

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,3520	0,22443	0,3560	0,22698	0,3600	0,22953	0,3640	0,23208
21	0,22449	61	0,22704	01	0,22959	41	0,23214
22	0,22455	62	0,22710	02	0,22965	42	0,23220
23	0,22462	63	0,22717	03	0,22972	43	0,23227
24	0,22468	64	0,22723	04	0,22978	44	0,23233
25	0,22474	65	0,22729	05	0,22984	45	0,23239
26	0,22481	66	0,22736	06	0,22991	46	0,23246
27	0,22487	67	0,22742	07	0,22997	47	0,23252
28	0,22494	68	0,22749	08	0,23004	48	0,23259
29	0,22500	69	0,22755	09	0,23010	49	0,23265
0,3530	0,22506	0,3570	0,22761	0,3610	0,23016	0,3650	0,23271
31	0,22513	71	0,22768	11	0,23023	51	0,23278
32	0,22519	72	0,22774	12	0,23029	52	0,23284
33	0,22525	73	0,22780	13	0,23035	53	0,23291
34	0,22532	74	0,22787	14	0,23042	54	0,23297
35	0,22538	75	0,22793	15	0,23048	55	0,23303
36	0,22545	76	0,22800	16	0,23055	56	0,23310
37	0,22551	77	0,22806	17	0,23061	57	0,23316
38	0,22557	78	0,22812	18	0,23067	58	0,23322
39	0,22564	79	0,22819	19	0,23074	59	0,23329
0,3540	0,22570	0,3580	0,22825	0,3620	0,23080	0,3660	0,23335
41	0,22576	81	0,22831	21	0,23086	61	0,23342
42	0,22583	82	0,22838	22	0,23093	62	0,23348
43	0,22589	83	0,22844	23	0,23099	63	0,23354
44	0,22596	84	0,22851	24	0,23106	64	0,23361
45	0,22602	85	0,22857	25	0,23112	65	0,23367
46	0,22608	86	0,22863	26	0,23118	66	0,23373
47	0,22615	87	0,22870	27	0,23125	67	0,23380
48	0,22621	88	0,22876	28	0,23131	68	0,23386
49	0,22627	89	0,22882	29	0,23137	69	0,23393
0,3550	0,22634	0,3590	0,22889	0,3630	0,23144	0,3670	0,23399
51	0,22640	91	0,22895	31	0,23150	71	0,23405
52	0,22647	92	0,22902	32	0,23157	72	0,23412
53	0,22653	93	0,22908	33	0,23163	73	0,23418
54	0,22659	94	0,22914	34	0,23169	74	0,23424
55	0,22666	95	0,22921	35	0,23176	75	0,23431
56	0,22672	96	0,22927	36	0,23182	76	0,23437
57	0,22678	97	0,22933	37	0,23188	77	0,23444
58	0,22685	98	0,22940	38	0,23195	78	0,23450
59	0,22691	99	0,22946	39	0,23201	79	0,23456

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,3680	0,23463	0.3720	0,23718	0,3760	0,23973	0.3800	0,24228
81	0,23469	21	0.23724	61	0,23979	01	0,24234
82	0,23475	22	0.23730	62	0,23985	02	0,24240
83	0,23482	23	0,23737	63	0,23992	03	0,24247
84	0.23488	24	0,23743	64	0.23998	04	0,24253
85	0,23495	25	0,23750	65	0,24005	05	0,24260
86	0,23501	26	0,23756	66	0,24011	06	0,24266
87	0,23507	27	0,23762	67	0,24017	07	0,24272
88	0,23514	28	0,23769	68	0,24024	08	0,24279
89	0,23520	29	0,23775	69	0,24030	09	0,24285
0,3690	0.23526	0,3730	0,23781	0,3770	0,24036	0,3810	0,24291
91	0,23533	31	0,23788	71	0,24043	11	0,24298
92	0.23539	32	0,23794	72	0.24049	12	0,24304
93	0,23546	33	0,23801	73	0,24056	13	0,24311
94	0,23552	34	0,23807	74	0,24062	14	0,24317
95	0,23558	35	0,23813	75	0,24068	15	0,24323
96	0,23565	36	0,23820	76	0,24075	16	0,24330
97	0,23571	37	0,23826	77	0,24081	17	0,24336
98	0,23577	38	0,23832	78	0,24087	18	0,24342
99	0,23584	39	0,23839	79	0,24094	19	0,24349
0,3700	0.23590	0,3740	0,23845	0,3780	0,24100	0,3820	0,24355
01	0.23597	41	0,23852	81	0,24107	21	0,24362
02	0,23603	42	0,23858	82	0.24113	22	0,24368
03	0.23609	43	0,23864	83	0,24119	23	0,24374
04	0,23616	44	0,23871	84	0,24126	24	0,24381
05	0,23622	45	0,23877	85	0,24132	25	0,24387
06	0,23628	46	0,23883	86	0,24138	26	0,24394
07	0.23635	47	0,23890	87	0,24145	27	0,24400
08	0,23641	48	0,23896	88	0,24151	28	0,24406
09	0.23648	49	0,23903	89	0,24158	29	0,24413
0,3710	0,23654	0.3750	0.23909	0,3790	0,24164	0,3850	0,24419
11	0,23660	51	0,23915	91	0,24170	31	0,24425
12	0,23667	52	0,23922	92	0.24177	32	0,24432
13	0,23673	53	0,23928	93	0,24183	33	0,24438
14	0,23679	54	0,23934	94	0,24189	34	0,24445
15	0,23686	55	0.23941	95	0,24196	35	0,24451
16	0,23692	56	0,23947	96	0,24202	36	0,24457
17	0,23699	57	0,23954	97	0,24209	37	0,24464
18	0,23705	58	0,23960	98	0.24215	38	0,24470
19	0,23711	59	0,23966	99	0,24221	39	0,24476

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
0,3840	0.24483	0,3880	0,24738	0,3920	0,24993	0,3960	0,25248
41	0,24489	81	0,24744	21	0,24999	61	0,25254
42	0,24496	82	0,24751	22	0,25006	62	0,25261
43	0,24502	83	0,24757	23	0,25012	63	0,25267
44	0,24508	84	0,24763	24	0,25018	64	0,25273
45	0,24515	85	0,24770	25	0,25025	65	0,25280
46	0,24521	86	0.24776	26	0,25031	66	0,25286
47	0,24527	87	0,24782	27	0,25037	67	0,25292
48	0,24534	88	0,24789	28	0,25044	68	0,25299
49	0,24540	89	0,24795	29	0,25050	69	0,25305
0,3850	0,24547	0,3890	0.24802	0.3930	0,25057	0,3970	0,25312
51	0,24553	91	0.24808	31	0,25063	71	0,25318
52	0,24559	92	0,24814	32	0,25069	72	0,25324
53	0,24566	93	0,24821	33	0,25076	73	0,25331
54	0,24572	94	0,24827	34	0,25082	74	0,25337
55	0,24578	95	0,24833	35	0,25088	75	0,25343
56	0,24585	96	0,24840	36	0,25095	76	0,25350
57	0,24591	97	0,24846	37	0,25101	77	0,25356
58	0,24598	98	0,24853	38	0,25108	78	0,25363
59	0,24604	99	0,24859	39	0,25114	79	0,25369
0,3860	0,24610	0,3900	0.24865	0,3940	0,25120	0,3980	0,25375
61	0,24617	01	0.24872	41	0,25127	81	0,25382
62	0,24623	02	0.24878	42	0,25133	82	0,25388
63	0,24629	03	0,24884	43	0,25139	83	0,25394
64	0,24636	04	0,24891	44	0,25146	84	0,25401
65	0,24642	05	0,24897	45	0,25152	85	0,25407
66	0,24649	06	0,24904	46	0,25159	86	0,25414
67	0,24655	07	0,24910	47	0,25165	87	0,25420
68	0,24661	08	0,24916	48	0.25171	88	0,25426
69	0,24668	09	0,24923	49	0,25178	89	0,25433
0,3870	0,24674	0,3910	0.24929	0,3950	0,25184	0,3990	0,25439
71	0,24680	11	0,24935	51	0,25190	91	0,25445
72	0,24687	12	0,24942	52	0,25197	92	0,25452
73	0.24693	13	0,24948	53	0,25203	93	0,25458
74	0,24700	14	0,24955	54	0,25210	94	0.25465
75	0,24706	15	0,24961	55	0,25216	95	0,25471
76	0,24712	16	0,24967	56	0,25222	96	0,25477
77	0,24719	17	0,24974	57	0,25229	97	0,25484
78	0,24725	18	0,24980	58	0,25235	98	0,25490
79	0,24731	19	0,24986	59	0.25241	99	0,25497
						0,4000	0,25503

Über refraktometrisch-analytische Bestimmungsmethoden.

Von

H. Matthes.

(Mit Tafel I.)

(Vortrag gehalten auf dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Sektion I am 5. Juni 1903).

Die refraktometrischen Bestimmungsmethoden haben sich in den Kreisen der Chemiker eingebürgert, und zwar finden die verschiedenen Refraktometer nicht nur in den rein wissenschaftlich arbeitenden Instituten, sondern auch in den Kreisen der praktisch analytisch tätigen Chemiker häufig Anwendung.

Instrumente zur Bestimmung des Brechungsindex für feste Körper, für Kristalle, sind seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Allgemein anwendungsfähig wurden die Refraktometer jedoch erst, seitdem Abbe anfang der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts mit neuen Konstruktionen hervortrat. Die Abbe'sche Konstruktion wirkte bahnbrechend auf diesem Gebiete, und es wurden seitdem Refraktometer zu den verschiedensten Zwecken konstruiert.

Professor Abbe wies in seiner Arbeit »Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper« auf die vielseitige Anwendungsfähigkeit der Refraktometrie hin. Schon im Jahre 1874 sagte Abbe, es sei *„keinem Zweifel unterworfen, dass Brechungsexponent und Dispersion für viele Aufgaben der Technik, für Unterscheidung und Prüfung mancher Substanzen und dergleichen recht wohl verwertbar sein würden. Desgleichen ist durch zahlreiche Untersuchungen von Landolt und Anderen hinlänglich dargetan, dass diese optischen Konstanten vermöge ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Körper für die Chemie eine ähnliche Bedeutung haben wie die anderen physikalischen Merkmale, Siedepunkt, Dampfdichte, spezifische Wärme und dergleichen.*

Solchen Anwendungen gegenüber kommen vorwiegend die Hilfsmittel zur Untersuchung flüssiger Körper in Betracht, und man darf hoffen, dass eine wesentliche Erleichterung dieser Untersuchung für diese angeführten Gebiete nicht ohne Folgen bleiben wird.“

Diese Voraussage Abbe's ist glänzend eingetroffen. Die neuen Abbe'schen Refraktometer ermöglichten gegenüber den Spektrometern ein so ausserordentlich einfaches Arbeiten, dass die Bestimmung des Brechungsexponenten jetzt in zahlreichen Fällen ausgeführt wird. Die Spektrometer arbeiten ja allerdings ganz ausserordentlich genau. In der spektrometrisch-aräometrischen Bestimmungsmethode des Bierextraktes und Alkohols von Herkules Tornöe mit Hilfe des Hallwachs'schen Differentialprismas haben wir eine zur Vollendung gebrachte quantitative Untersuchungsmethode, welche auch für eine grosse Klasse von Bieren angewendet werden kann. Die Methode ist, wie dies aus zahlreichen Literaturangaben hervorgeht, meist anwendbar und sehr genau, aber doch noch nicht einfach genug.

Abbe sagte schon: *„die Verwertung dioptrischer Mafsbestimmungen für technische Zwecke und als Hilfsmittel der chemischen Untersuchung wird nicht erheblich gefördert sein, so lange sie angewiesen bleibt auf den Gebrauch eines wenig handlichen Instrumentes, und so lange jede einzelne Messung wenigstens drei Einstellungen und drei Teilkreis-Ablesungen mit einer nachfolgenden, wenn auch leichten Rechnung nötig macht; gar nicht zu gedenken der Hindernisse, welche viele flüssige und halbflüssige Substanzen der Beobachtung in einem Hohlprisma entgegensetzen. — Sehr viel weiter gehenden Ansprüchen an die Vereinfachung des Apparates und an die Abkürzung der erforderlichen Operationen kann aber in der Tat bei Flüssigkeiten genügt werden, wenn die ganze Messung gegründet wird auf Beobachtung der Totalreflexion, welche die betreffende Flüssigkeit, in sehr dünner Schicht zwischen Prismen aus stärker brechender Substanz eingeschlossen, an durchfallenden Strahlen ergibt.“*

Abbe beschreibt dann drei neue Refraktometer. Das eine dieser Refraktometer war schon zur quantitativen Ermittelung, besonders von Zucker- und Glyzerinlösungen bestimmt. Es war nur für Flüssigkeiten von geringem Brechungsvermögen brauchbar mit dem Brechungsexponenten n = 1,30—1,43.

Bei diesem Instrument konnte statt oder neben der Skala für den Brechungsindex eine auf Grund geeigneter Messungen entworfene Prozent-

skala für die Zucker-, respektive Glyzerinlösung und so weiter angebracht werden.

Also schon im Jahre 1874 wurde die Refraktometrie für quantitative Bestimmungen von Abbe empfohlen.

Die beiden anderen Refraktometer umfassten das Intervall von n = 1,30 bis n = 1,63.

Im Laufe der Jahre wurden verschiedene Spezial-Refraktometer konstruiert. Ich führe nur das Butter-Refraktometer von Wollny-Zeiss, das Wollny'sche Milchfett-Refraktometer, welches durch die Arbeiten von Dr. Naumann in die Praxis eingeführt worden ist, sowie das Seewasser-Refraktometer an. Für physikalisch-chemische Arbeiten werden von der Firma Zeiss die Refraktometer nach Dr. Pulfrich und für chemisch-technische Zwecke die Refraktometer mit heizbaren Prismen dargestellt.

Die vielseitige Anwendung der Refraktometrie wird wesentlich dadurch erleichtert, dass die Firma Zeiss Tabellen ausgearbeitet hat, welche die am Abbe'schen Refraktometer mit heizbarem Prisma abgelesenen Brechungsquotienten direkt in Skalenteile des Butter- und des Milchfett-Refraktometers umrechnen und umgekehrt. Es war dieses möglich, da das Abbe'sche Refraktometer einen Wertbereich von n_D 1,3 bis 1,7 hat, während die Spezialrefraktometer für Milchfett und für Butter einen Wertbereich der Okularskala von n_D 1,33—1,42, beziehungsweise 1,42—1,49, besitzen.

In den von mir geleiteten Instituten wird zum Beispiel für hier in Betracht kommende Untersuchungen nur das Abbe'sche Refraktometer verwendet.

Für den analytisch tätigen Chemiker haben aber die eben besprochenen Refraktometer nur ein beschränkteres Interesse, da sie hauptsächlich für nahrungsmittel-chemische Arbeiten verwendet werden.

Deshalb möchte ich zu demjenigen Instrument, welches zur Zeit für die Anwendung der Refraktometrie zu quantitativen Analysen das vollkommenste darstellt, dem von Dr. Pulfrich angegebenen Eintauchrefraktometer übergehen.

Das wesentliche dieses neuen Eintauch-Refraktometers ist, dass das zweite Prisma, welches ja lediglich den Lichteintritt in die Flüssigkeit vermittelt, weggelassen worden ist. Da man das untere Ende des Refraktometers in die Flüssigkeit eintaucht und durch Wahl eines geeigneten Gefässes und durch die Haltung des Instruments dafür sorgt,

dass der Lichteintritt als streifender, den Methoden der Totalreflexion entsprechend, geschieht, so konnte man das zweite Prisma in Wegfall bringen.

Man benötigt zur Untersuchung mit diesem Instrument meist grössere Flüssigkeitsmengen als zur Untersuchung mit dem Abbe'schen oder dem Pulfrich'schen Refraktometer. Dieses wurde, besonders von Riegler, zum Beispiel zur quantitativen Bestimmung von Phosphorsäure, Alkohol und Extrakt in Wein und Bier, sowie zur Bestimmung des Brechungsindex bei Mineralwassern benutzt.

Das Eintauch-Refraktometer ist jedoch nicht nur zur Untersuchung grösserer Flüssigkeitsmengen zu verwenden, sondern auch zur Tropfenuntersuchung ist es geeignet. Durch eine sehr praktische Veränderung, welche von Dr. Reiss angegeben ist, lässt sich ein Prisma auflegen. Dieses wird wieder durch ein aufsteckbares Gefäss festgehalten, so dass die Tropfen bei konstanter Temperatur untersucht werden können.

Es ist dieses gegenüber der alten Konstruktion ein wesentlicher Fortschritt. Hauptsächlich für Blutuntersuchungen wurde das Instrument von Strubell empfohlen.

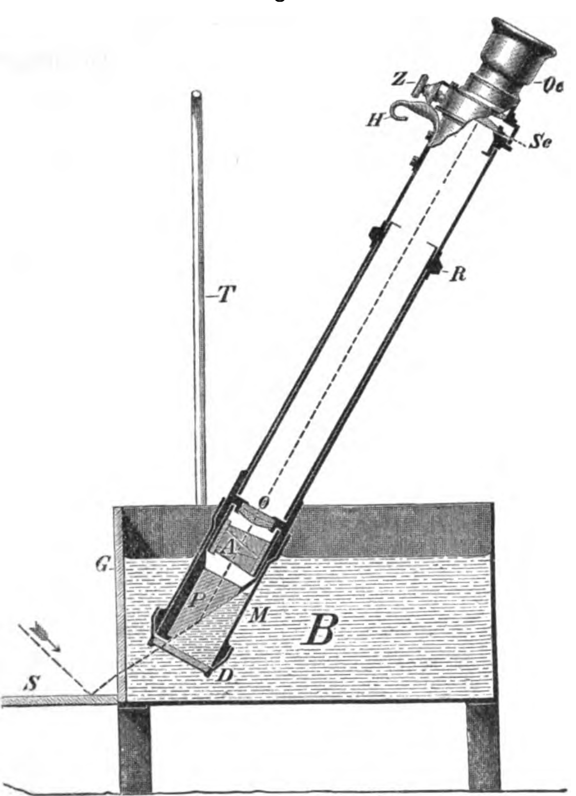
Strauss verwendet es zu Untersuchungen des Magensaftes und Grober hauptsächlich zur quantitativen Bestimmung von Zucker und Eiweiss im Urin.

Das Eintauch-Refraktometer ist jedoch auch zur Untersuchung solcher Flüssigkeiten geeignet, welche leicht verdampfen oder hygroskopisch sind. Es ist ihm ein aufsteckbares Gefäss beigegeben, welches verhindert, dass die zu untersuchende Flüssigkeit verdampfen oder überhaupt mit der Luft in Berührung kommen kann. Dieses Gefäss besteht aus dem Mantel M und dem mit Glasfenster versehenen Deckel D Figur 6.

Die Einrichtung des Eintauch-Refraktometers ist, kurz beschrieben, die folgende:

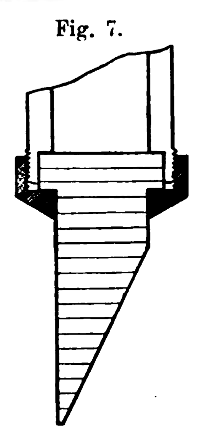
Das Refraktometerprisma P (Figur 6) ist in fester Verbindung mit dem Fernrohr und besteht aus hartem, widerstandsfähigem Glas vom Brechungsindex 1,51. Der brechende Winkel des Prismas ist 63°. Die Prismenfassung ist an diesem Instrument aussen zylindrisch gestaltet und vernickelt. Da sich bei dem Arbeiten mit diesem Instrument ganz geringe Abweichungen bei den Untersuchungen ergeben haben, so konstruierte die Firma Zeiss ein Instrument, bei welchem der ganze

Fig. 6.



untere Teil aus Glas besteht (Figur 7). Ein derartig gebautes Instrument wurde für die Untersuchungen, welche ich gemeinschaftlich zum Teil mit Herrn B. **Wagner**, zum Teil mit Herrn **Fritz Müller** ausführte, benutzt. Es konnten niemals die geringsten Unregelmäfsigkeiten beobachtet werden. In dieser Form ist der Apparat für die Untersuchungen von beinahe sämtlichen Flüssigkeiten, sowohl Laugen als auch Säuren, welche eventuell die Nickelfassung angegriffen hätten, geeignet. Vor- und einspringende Kanten sind nach Möglichkeit vermieden. Die Reinigung des Instrumentes ist hierdurch mit wenigen Handgriffen ermöglicht.

Fig. 7.



Die Prismenfläche, sowie der ganze untere Teil, welcher in die Flüssigkeit eintaucht, sind peinlich sauber zu halten.

Arbeitet man mit alkoholischen Lösungen, so ist dringend zu empfehlen, den Glasteil des Instrumentes mit einem reinen, mit Alkohol befeuchteten Lappen zu reinigen.

Von der grössten Wichtigkeit ist, dass das Fernrohr bei dem Eintauch-Refraktometer von erheblich stärkerer Vergrösserung ist als bei den anderen Refraktometern. Es besitzt eine zehnfache Vergrösserung. Da durch den Fortfall des zweiten Glasprismas die Grenzlinie viel schärfer markiert erscheint als bei Einschliessung der Flüssigkeit zwischen die beiden Glasprismen des Abbeschen Refraktometers, so war eine stärkere Vergrösserung anzuwenden.

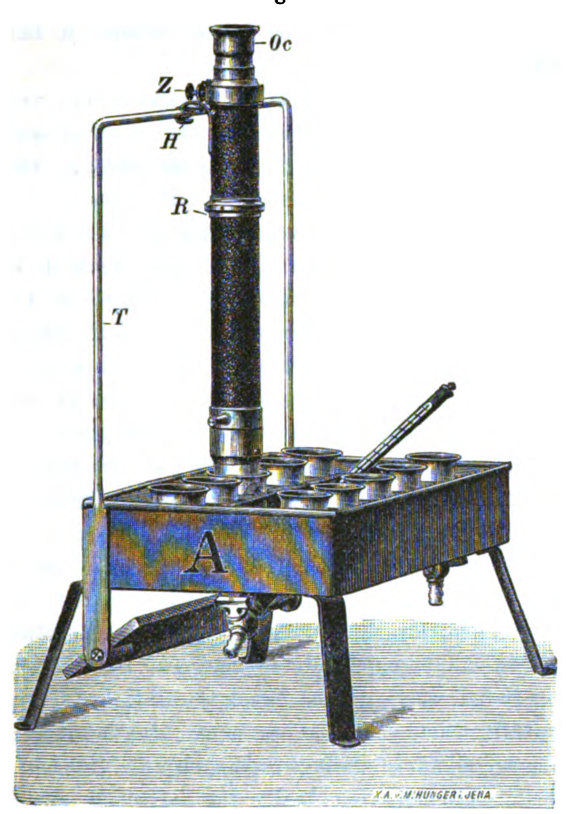
Hierdurch ist also die Genauigkeit des Messverfahrens ganz erheblich gesteigert.

Das Okular (Figur 6 und Figur 8 Oc.) ist auf deutliches Sehen der Skala einstellbar. Die Skala wurde mit einem Skalenbereich von — 5 bis + 105 versehen. Sie umfasst die Brechungsindices 1,32539 bis 1,36640. Es ist selbstverständlich, dass das Instrument nur für solche Flüssigkeiten anwendbar ist, deren Brechungsindex innerhalb dieser Werte liegt.

Der Apparat ist so eingestellt, dass die Grenzlinie für destilliertes Wasser bei einer Versuchstemperatur von 17,5° C. auf den Skalenteil 15 ($n_D = 1,33320$) zu liegen kommt.

Um die Lage der Grenzlinie zur Skala innerhalb der Bruchteile eines Intervalls genauer messen zu können als durch Schätzung, ist das Okular mit einer Mikrometereinrichtung (Fig. 6 und 8 Z) versehen, mit deren Hilfe die Skala um genau einen Skalenteil hin und her bewegt werden kann. Bei der Messung stellt man die Schraube so, dass die Grenzlinie mit dem ihr unmittelbar voraufgehenden Teilstrich der Skala zusammenfällt. Dann liest man an der in zehn Teile geteilten Trommel der Mikrometerschraube die gesuchten Zehntel-Skalenteile mit einem Fehler von höchstens $\pm$ 0,1 Skalenteil ab. Im Mittel entspricht dieses einem Fehler in der Bestimmung des Brechungsindex im Betrage von $\pm$ 3,7 Einheiten der fünften Dezimale von n. Bei einiger Übung kann man noch sehr leicht und genau 0,05 Skalenteile ablesen, ja sogar noch 0,025 schätzen. Der Unterschied würde dann nur noch einen Fehler von etwa einer Einheit in der fünften Dezimale ausmachen. Ein so genaues Ablesen ist aber unnötig. Auf Substanz be-

Fig. 8.



rechnet ist dieser Fehler nicht anzugeben. Er ist für jede Substanz ein anderer.

Die Beobachtung erfolgt, wie bei dem Abbe'schen Refraktometer, unter Anwendung von Tages- oder Lampenlicht. Die Achromatisierung der Grenzlinie wird mit Hilfe des um die Rohrachse drehbaren, dreiteiligen Amiciprismas bewirkt. Die Drehung wird mittels des in der Mitte des Rohres angebrachten Ringes (Figur 6 und 8 R) ausgeführt. Um die Kompensatorstellungen, welche man bei der Untersuchung der verschiedenen Flüssigkeiten erhalten hat, mit einander vergleichen zu können, ist der Ring mit einer Teilung von 0—10° versehen. Es sind dies willkürlich gewählte Einheiten. Man hat stets die Achromatisierung der Grenzlinie vorzunehmen. Wir haben

bei unseren Arbeiten diese Werte nicht berücksichtigt. Die Ablesung ist an dieser Teilung im allgemeinen um so grösser, je höher die Dispersion der Flüssigkeit ist.

Bei den Arbeiten mit dem Refraktometer ist die Temperatur ganz genau zu berücksichtigen. Sie spielt hier eine viel grössere Rolle als zum Beispiel bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Die Thermometer müssen in mindestens $^1/_{10}{}^0$ geteilt sein.

Zum Zwecke der Temperaturregulierung und der Beleuchtung sind dem Instrument die Eintauchgefässe A (Figur 8) und B (Figur 6) beigegeben. Bei dem Gefäss A wird der Eintritt des Lichtes durch eine in den Boden des Blechgefässes eingesetzte, matt geschliffene Glasplatte vermittelt, welche mittels Spiegels beleuchtet werden kann. In dieses Gefäss lassen sich zehn Bechergläser einsetzen, welche alle gleiche Temperatur annehmen, die ersten fünf sind beleuchtet; hat man die Werte abgelesen, so kann man die andern fünf an ihre Stelle setzen und gleich weitere Ablesungen vornehmen. Dieses Gefäss ist für häufig vorkommende Untersuchungen am besten geeignet.

Die Anwendung des Gefässes B empfiehlt sich beim Arbeiten mit aufsteckbarem Gefäss. Beide Gefässe A und B sind mit Schlauchansatzstücken und Hähnen für die Zu- und Ableitung des Kühlwassers versehen, ausserdem mit je einem Metallbügel T. Dieser dient dazu, das Refraktometer zu halten. Zu diesem Zweck ist der Haken (Figur 8 und 6 H) unterhalb der Mikrometerschraube bestimmt. Man braucht das Refraktometer an dem Bügel nur einfach aufzuhängen; die Höhe ist dann genau so, dass das Refraktometer mit dem unteren Ende in das Glas mit der betreffenden Flüssigkeit oder einfach in das Kühlwasser eintaucht.

Die Anwendung des Refraktometers ist die denkbar einfachste. Man braucht das untere Ende des Refraktometers nur in die Flüssigkeit einzutauchen, kurze Zeit zu warten, bis das Prisma die Temperatur der Flüssigkeit angenommen hat und den Skalenteil abzulesen. Mit Hilfe der für einige Substanzen ausgearbeiteten Tabellen, welche dem Instrument beigegeben sind und sich in der Dissertation von B. Wagner, Jena 1903 finden, kann man dann für diese Verbindungen sofort den Prozentgehalt der betreffenden Lösung feststellen. Zu beachten ist aber, dass die Temperatur 17,5^0 betragen muss.

Also genau wie wir mit Hilfe des Thermometers die Temperatur feststellen oder mit Hilfe des Araeometers das spezifische Gewicht bestimmen, so können wir hier die quantitative Zusammensetzung ermitteln.

In der Dissertation von B. Wagner sind für folgende Substanzen Tabellen ausgearbeitet:

Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium, Jodkalium, Chlorkalium, Bromkalium, Mischung von Chlorkalium und Chlornatrium;

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Formaldehyd, Traubenzucker, Rohrzucker, Bierextrakt, Weinextrakt, Äthylalkohol.

Eine graphische Darstellung der Prozentgehalte von Lösungen vieler hier angeführter Verbindungen gibt Tafel I.

Natürlich ist die Anwendungsfähigkeit des Instruments noch keineswegs erschöpft. Es bedarf nur noch eingehenderer Untersuchungen, und man kann die Methode auch zur Bestimmung des Alkohols in den Wein- und Bier-Destillaten verwenden. Schon die geringen Mengen von Aromastoffen und die flüchtigen Säuren, welche bei der Bestimmung des Alkoholgehaltes mit Hilfe des spezifischen Gewichtes selten störend wirken, beeinflussen den Refraktometerwert so, dass die für reinen Äthylalkohol ausgearbeitete Tabelle nicht ohne weiteres angewendet werden darf.

Bei der Bestimmung des Alkohols in Wein- und Bierdestillaten, sowie bei der Bestimmung des Extraktes in den Wein- und Bierabdampfrückständen mit Hilfe des Eintauch-Refraktrometers hat man stets zu bedenken, dass man es mit Flüssigkeiten zu tun hat, welche eine mehr oder weniger grosse Anzahl verschiedener chemischer Verbindungen gelöst enthalten. Jede in dem Bier oder Wein gelöste Substanz übt einen bestimmten Einfluss auf den Brechungsexponenten aus. Da die Extrakte und ebenso die Destillate je nach den verwendeten Materialien, weiter je nach der zur Verwendung gekommenen Hefe, sowie ferner je nach den durch die Hefe und besonders auch durch die fast stets vorhandenen anderen niederen Organismen erzeugten Nebenprodukte wechselnde Zusammensetzung haben, wird man bei der refraktometrischen Extrakt- und Alkoholbestimmung immer mit mehr oder weniger grossen Differenzen zu rechnen haben. Die von uns aufgestellte Extrakttabelle gilt besonders für die leichten Thüringer Biere sowie für leichte Weine.

Mit Herrn Müller[1]) habe ich Untersuchungen über den Eintauch-Refraktometerwert des Milchserums angestellt und hierbei ermittelt, dass

[1]) H. Matthes und F. Müller, Über die Untersuchung des Milchserums mit dem Zeiss'schen Eintauch-Refraktometer. Zeitschrift f. öffentl. Chemie 1903, Heft X.



für die Milch der Jenaer Gegend ein Refraktometerwert von mindestens 40 (Skalenteile bei 17,5°) angenommen werden darf.

Liegt der Wert unter 40, so ist mit einem hohen Grade von Sicherheit eine Wässerung des Milchserums anzunehmen. Wie vorauszusehen war, gehen die Eintauch-Refraktometerwerte des Milchserums Hand in Hand mit dem spezifischen Gewicht des Serums.

Dass Konservierungsmittel auf den Eintauch-Refraktometerwert einen Einfluss ausüben, möchte ich hier nur erwähnen.

Von der Exaktheit und dem Wert der Methode konnten Herr Wagner und ich uns ganz besonders bei der Untersuchung einer Phosphorsäure überzeugen.

Wir fanden für reine Phosphorsäure Ph. G. IV., von E. Merck, Darmstadt bezogen, die Werte:

Spezifisches Gewicht bei $15^0 = 1{,}152 = 24{,}75\,^0/_0$ $H_3PO_4 =$ 28,5 *g* H_3PO_4 in 100 *cc*.

Als Brechungswert wurde Skalenteil 79,85 ermittelt.

Eine Säure, welche das spezifische Gewicht 1,156, also doch immerhin eine geringe Differenz gegenüber dem spezifischen Gewicht der 25 prozentigen Phosphorsäure zeigte, gab einen Brechungswert von 88,25 Skalenteilen. Bei der näheren Untersuchung ergab sich, dass, voraussichtlich zur Einstellung des spezifischen Gewichts, Glyzerin zugesetzt war. (Näheres siehe in der ausführlichen Veröffentlichung über diese Untersuchungen H. Matthes und B. Wagner, Archiv f. Pharmacie 1903, Heft 4).

In diesem Falle wurde also mit Hilfe des Eintauch-Refraktometers eine direkte Fälschung aufgefunden.

Will man sich ein Urteil über den Wert der refraktometrischen Bestimmungsmethode mit dem Eintauch-Refraktometer — und nur um dieses kann es sich hier handeln, da man mit ihm aus den erörterten Gründen von den leicht anwendbaren, bis jetzt konstruierten Refraktometern die grösste Genauigkeit erzielen kann — verschaffen, so verweise ich auf die »Graphische Darstellung der Prozentgehalte« der von mir in Gemeinschaft mit B. Wagner untersuchten Lösungen.

Man sieht hieraus, dass eine Salzsäure von $11{,}949\,^0/_0$ bei dem Skalenteil 85 bricht. Destilliertes Wasser zeigt den Skalenteil 15.

Es verteilen sich also die 11,949 *g* Chlorwasserstoff auf 70 Skalenteile. Eine ausserordentlich grosse Anzahl von Ablesungen ist also ermöglicht.

Eine Schwefelsäure von 24,256 % zeigt ebenfalls den Skalenteil 85. Hier verteilen sich also 24,256 *g* Schwefelsäure auf die 70 Skalenteile. Man ersieht daraus ohne weiteres, dass die Genauigkeit, welche wir bei der Bestimmung einer Salzsäure mit dem Eintauch-Refraktometer erzielen können, etwa doppelt so gross ist als diejenige bei der Bestimmung einer Schwefelsäure.

Will man also das Eintauch-Refraktometer prüfen, ob es gerade für die Verbindungen brauchbar ist, welche für uns spezielle Wichtigkeit besitzen, so hat man nur zu prüfen, bis zu welchem Prozentgehalt das Eintauch-Refraktometer die Werte anzeigt. Durch Vergleichung mit diesen Tabellen kann man sofort die Genauigkeit der Methode beurteilen. Bei Substanzen mit hohem Brechungsvermögen können wir eine grössere Genauigkeit erzielen als bei denjenigen mit geringem, niedrigem Brechungsvermögen.

Ein abschliessendes Urteil über den Wert der Refraktometrie für quantitative Bestimmungsmethoden lässt sich noch nicht geben. Es bedarf hierzu noch vieler Arbeit und eingehender Prüfung.

So viel lässt sich aber mit aller Sicherheit sagen, dass das Eintauch-Refraktometer zum Beispiel zur Kontrolle der Normallösungen ganz vorzügliche Dienste leistet. Hat man sich eine volumetrische Lösung bereitet und eingestellt, so kann man sich durch Feststellung und spätere Vergleichung des Refraktometerwertes jederzeit überzeugen, ob sich die Lösung in ihrer Zusammensetzung irgendwie verändert hat.

Hervorragende Dienste kann aber das Eintauch-Refraktometer bei der Prüfung der chemischen Verbindungen, zum Beispiel der üblichen Reagentien auf ihre Reinheit leisten. Es kann sich hier jeder Chemiker die für ihn speziell wichtigen Zahlen mit der geringsten Mühe selber verschaffen. Man braucht sich nur eine genau gewogene Menge eines als rein erkannten Salzes zu einem bestimmten Volumen Flüssigkeit zu lösen und den Brechungswert festzustellen. Bei Neuanschaffung des Reagenses ist einfach wieder in der gleichen Weise der Brechungswert zu ermitteln. Ist der Brechungswert der gleiche, so ist mit aller Bestimmtheit zu sagen, dass die betreffende Verbindung den gleichen Grad

der Reinheit zeigt wie die als Norm zu Grunde gelegte. Eine Verunreinigung wird sofort durch einen anderen Refraktometerwert angezeigt.

Auch für den Fabrikbetrieb wird in dieser Richtung das Eintauch-Refraktometer bestimmt sehr gut zu verwenden sein.

Mit der geringsten Mühe kann jeder Zeit festgestellt werden, ob die gelieferten Rohmaterialien oder ob die angefertigten Präparate, mit anderen verglichen, den gleichen Grad der Reinheit zeigen.

Um die Genauigkeit des Eintauch-Refraktometers an einem Beispiele zu zeigen, habe ich eine 1-, 2-, 3- und 4 prozentige Chlornatriumlösung angefertigt.

Sie zeigen bei 17,5° die folgenden Brechungswerte:

1,015 % = 19,6 Skalenteile
2,001 % = 24,0 "
3,013 % = 28,5 "
4,018 % = 32,9 "

Im Vorstehenden glaube ich ein Bild über die Anwendungsfähigkeit der Refraktometrie gegeben zu haben.

Mit Leichtigkeit kann man sich überzeugen, ob die Methode der Refraktometrie für den Zweck, für welchen man sie gerade anwenden möchte, genau genug ist. Zur Prüfung der Reagenzien auf ihre Reinheit, zur schnellen Betriebskontrolle bei der Herstellung chemischer und pharmazeutischer Präparate, sowie weiter zur Feststellung, ob sich eine Lösung durch längeres Aufbewahren wesentlich verändert hat, wird das Eintauch-Refraktometer von C. Zeiss ein zuverlässiges Hifsmittel sein.

Speziell für die Prüfung der Reagenzien auf ihre chemische Reinheit dürfte das Instrument sehr gut geeignet sein. Es bedarf nur weiterer Prüfungen, ob wir nicht, um gleichmäſsig zusammengesetzte Reagenzien im Handel zu erhalten, für einige die Refraktometerprüfung aufnehmen können. Es müsste dann etwa bestimmt werden, 2 oder 4 *g* Substanz, zu 20 *cc* Flüssigkeit gelöst, müssen bei 17,5° C. den bestimmten Skalenteil zeigen. Die eventuell zulässigen Schwankungen müssten genau angegeben werden.

Neues Gasvolumeter.

Von

Dr. J. Gruszkiewicz.

Zahlreiche chemische Reaktionen verlaufen unter gleichzeitiger Gasentwickelung und bieten dem Analytiker einen bequemen Weg, die in die Reaktion eintretenden Verbindungen auf gasvolumetrischem Wege quantitativ zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke dienen zum Beispiel das Universal-Gasvolumeter von Lunge und das Azotometer von Knop-Wagner.

Das erstere, auch unter dem Namen Nitrometer bekannt, wird vorzüglich zur Bestimmung der Nitrose und des Gesamtstickstoffes der salpeter- und salpetrigsauren Salze angewendet.

Die Vor- und Nachteile des Nitrometers sind wohl jedem, der damit gearbeitet hat, hinlänglich bekannt. Meinerseits möchte ich bloss auf einige Umstände aufmerksam machen, um dabei die Vorzüge des von mir konstruierten Apparates hervorheben zu können.

Bei dem Lunge'schen Gasvolumeter wird die Reaktion entweder im Messrohr selbst oder in einem Anhängefläschchen oder Schüttelgefäss in Gang gesetzt.

Das Arbeiten mit dem Messrohr ist verbunden mit einer lästigen Schaumbildung, Verschmieren sowohl des Quecksilbers als auch der Glasröhre, und dann ist eine Korrektur wegen der Säureschicht notwendig. Ausserdem ist noch die Gefahr vorhanden, dass die Schwefelsäure mit dem Kautschukschlauch in Berührung kommt.

Das Anhängefläschchen kann wegen des Korkverschlusses und der Kautschukschlauchverbindung sein Volumen ändern, undicht werden, ausserdem verlangt dasselbe bei manchen Bestimmungen eine Vorprüfung, um die nötige Menge des Reagenses zu ermitteln.

Stickstoffdioxyd, welches teilweise durch Oxydation des Stickoxydes entsteht, greift die Kautschukteile des Anhängefläschchens an und geht dadurch verloren.

Das Anhängefläschchen kann übrigens nicht bei allen Arten von gasvolumetrischen Bestimmungen angewendet werden und es muss in vielen Fällen durch ein besonderes Schüttelgefäss ersetzt werden.

Obwohl das Arbeiten mit demselben weitaus angenehmer ist als mit dem Messrohre (das letztere sollte eigentlich zu diesem Zwecke gar nicht gebraucht werden) so hat es dennoch gewisse Nachteile. Zumal

bildet es einen besonderen umfangreichen Apparat, verlangt bei seiner Anwendung erhebliche Mengen von Quecksilber, welches bald verschmiert wird und daher öfters gereinigt werden muss.

Die Überführung des Gases nach der beendigten Reaktion in das Messrohr ist eine Operation, die viel Vorsicht verlangt. Aus dem Verbindungsrohr muss die Luft durch manche Kunstgriffe verdrängt werden; konzentrierte Schwefelsäure kommt jedesmal in Berührung mit dem Kautschukstück und greift dasselbe an.

Handelt es sich um die Analyse von festen Nitraten, Düngemitteln, Nitro-, Diazoverbindungen et cetera, so ist die Auflösung derselben in einer kleinen zulässigen Menge Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure und Durchbringen derselben durch die schmale Hahnöffnung eine ganz peinliche Operation, die oft Anlass zu Fehlern geben kann.

Durch eine einfache Konstruktion des Gasvolumeters, dessen Beschreibung unten folgt, werden vor Allem besondere Hilfsapparate entbehrlich. Die Kautschukverschlüsse sind vollständig aufgehoben, wodurch eine grössere Präzision und Sicherheit bei der Ausführung einer Analyse erlangt wird.

Figur 9 stellt das Reaktionsgefäss vor. Dasselbe besteht aus einem zylindrischen Gefäss **S**, mit einem Abflusshahn **A**, einer seitlich angebrachten Bürette **B** und einem Knierohr **V**, durch welches das ganze Gefäss mit dem Gasmessrohr **M** verbunden wird. In das Gefäss **S** mündet ein eingeschliffenes Einsatzrohr **E**, oben durch einen Glasstopfen **P** verschlossen. Um beide Verschlüsse vollkommen gasdicht zu machen sind dieselben mit Quecksilberbechern **Q** versehen.

Figur 10 stellt schematisch den ganzen Apparat vor. **R** ist das Gasreduktionsrohr nach Lunge, **N** das Niveaurohr.

Die Röhren **M**, **R** und **N** werden also wie üblich mit Quecksilber gefüllt und dienen zum Auffangen und Messen des entwickelten Gases bei 760 *mm* Druck und 0^0 C. Eine Neuerung bietet aber das Gefäss, in welchem die Reaktion zu Stande kommt, und die Art der Ausführung der Analyse, sowie des Ausmessens des Gasvolumens.

Zur Erläuterung nehmen wir einen konkreten Fall einer Analyse an, zum Beispiel Bestimmung des Stickstoffes in der Nitroschwefelsäure.

Man stellt den Apparat wie in Figur 10 ein. Der Stopfen P wird noch durch eine auf der Zeichnung fehlende Federschraube leicht zugedrückt. Die Behälter **Q** werden mit Quecksilber gefüllt und

Fig. 9.



Fig. 10.

beide Hähne zugemacht. Sodann senkt man das Niveaurohr **N** herunter, setzt unter den Abflusshahn **A** eine Schale mit Quecksilber, macht vorsichtig den Hahn **A** auf und saugt die erforderliche Menge Quecksilber, etwa 15—20 *cc*, in das Reaktionsgefäss ein. Nun wird der Hahn der Bürette geöffnet, das Niveaurohr gehoben, bis der Quecksilber-

meniskus im Messrohr zum Beispiel auf 10 Teilstriche (1 Teilstrich = 1 *cc*) desselben zu stehen kommt. Der Hahn wird jetzt zugemacht. Das auf diese Weise im Apparate eingeschlossene Luftvolumen ist uns unbekannt, kann aber in Kubikzentimetern durch eine algebraische Summe aus dem unbekannten Volumen des Reaktionsgefässes bis zu dem 0-Strich des Messrohres und dem bekannten Volumen des im Messrohr eingeschlossenen Volumens, also in diesem Falle durch $V_x + V$ ausgedrückt werden, wobei $V = 10$ *cc* ist.

Dieses unbekannte Volumen wird nun mit Hilfe des Reduktionsrohres auf 760 *mm* Druck und 0° C. reduziert, und man bekommt ein Volumen $V_x + V_0$, wobei $V_0 < V$ ist oder auch gleich 0 sein darf.

Nimmt aber V_0 einen negativen Wert an, so kann es auf dem Messrohr nicht mehr abgelesen werden, und es muss demnach V entsprechend vergrössert werden.

In der Praxis ist es bei einiger Übung ausserordentlich leicht, dem Volumen V_0 immer einen positiven Wert zu geben. Ich möchte hier aber aus anderem Grunde die Methode angeben, mit welcher man V ausrechnet, damit V_0 einen bestimmten erwünschten Wert annimmt. Wir wollen zum Beispiel $V_0 = 0$ machen. Hierzu muss V_x gefunden werden.

Zu diesem Zwecke schliessen wir im Apparate unter dem Atmosphärendrucke P ein gewisses Volumen $= V_x + V$ ein (V wird auf dem Messrohr abgelesen). Komprimieren wir dieses Volumen bis auf einen uns nicht näher bekannten Druck P_0, so bekommen wir ein Volumen $V_x + V_0$ (V_0 wird ebenfalls auf dem Messrohr abgelesen).

Nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz bekommen wir dann die Gleichung:

$$P(V_x + V) = P_0(V_x + V_0).$$

Man wiederholt jetzt dieselbe Operation mit einem anderen Volumen aber unter demselben Drucke wie vorher und man bekommt die zweite Gleichung:

$$P(V_x + V') = P_0(V_x + V'_0)$$

Durch Division der beiden Gleichungen bekommen wir:

$$\frac{V_x + V}{V_x + V'} = \frac{V_x + V_0}{V_x + V_0'}$$

$$\text{Daraus } V_x = \frac{V_0' V - V_0 V'}{V' + V_0 - V - V'_0}$$

Es sei nun, wir haben $V_x = 100$ *cc* gefunden. Der Barometerstand sei 714 *mm*, Temperatur des Raumes 15° C.

Wie gross muss nun das Luftvolumen $V_x + V$ sein, damit es, auf 760 *mm* Druck und 0° C. reduziert, 100 *cc* einnimmt, also $V_0 = 0$ sei? Nach der allgemeinen Gleichung wird:

$$p\,(V_x + V) = p_0 V_x (1 + \alpha\, t)$$

$$\text{also}\quad V_x + V = \frac{760\,.\,100\,(1 + \alpha\, 15^0)}{714}$$

$$V_x + V = 112{,}3$$

$$V = 12{,}3.$$

Wir müssen also im Ganzen 112,3 *cc* einschliessen, das heisst, im Messrohr muss das Quecksilber auf den Teilstrich 12,3 gebracht werden.

Bei der praktischen Ausführung braucht man selbstverständlich gar nicht anzustreben, dass $V_0 = 0$ sei. Im Gegenteil, seinen Wert bekommt man immer durch zufällige Einstellung, es soll sich nur dem 0-Werte möglichst nähern, denn es ist unnötig, den Inhalt des Messrohres durch Einschliessen zu grosser Mengen von Luft zu verringern. Die obige Ausrechnung bezweckte bloss, auf den Umstand hinzuweisen, dass der Apparat zugleich als Volumenometer funktionieren kann. Man ist im Stande, das Volumen der das Gas absperrenden Flüssigkeit auf diese Weise zu ermitteln. Man würde also im Gasvolumeter auch solche Analysen ausführen können, bei denen das austretende Gas durch die Flüssigkeit teilweise absorbiert wird. Selbstverständlich müsste der Absorptionskoëffizient des Gases für die betreffende Flüssigkeit vorher bestimmt werden. Nach dieser kleinen Abweichung kehren wir zu unserem Beispiele zurück.

Nach der Reduktion des Gasvolumens lesen wir das Volumen V ab. Dasselbe beträgt zum Beispiel 1,4 *cc*. Jetzt wird die Bürette **B** mit Nitroschwefelsäure gefüllt, das Niveaurohr gesenkt, und es werden zum Beispiel 3 *cc* der Säure in das Reaktionsgefäss eingeführt. Die Säure ergiesst sich über Quecksilber und wird jetzt durch auf einander folgendes Heben und Senken des Niveaurohres zusammen mit Quecksilber einmal in das Einsatzrohr **E**, das andere Mal in das Gefäss **S** verdrängt, und dadurch der Kontakt der Säure mit Quecksilber fortwährend erneuert. Dieses Durchmischen wird noch dadurch befördert, dass die zusammengedrückten Gase die ganze Höhe der nach **E** verdrängten Flüssigkeit in grossen Blasen passieren und beim nachherigen Verdünnen wiederholt durch die Flüssigkeit nach **S** übergehen. Diese Manipulation wird so lange fort-

gesetzt, bis keine Gaszunahme im Messrohr mehr zu beobachten ist, sodann wird das Gasvolumen auf 760 *mm* und 0° C. reduziert und das Volumen V_0' abgelesen.

Dasselbe beträgt zum Beispiel 90 *cc*. Von dieser Zahl muss 1,4 + 3 subtrahiert werden, und man bekommt im Resultate: 85,6 *cc* NO.

Nach der Analyse wird das Reaktionsgefäss entleert und mit konzentrierter Schwefelsäure nachgespült.

Das Gasvolumeter kann vorteilhaft für solche Analysen angewendet werden, bei welchen der zu analysierende Körper in gepulvertem Zustande in Berührung mit einem Reagens gebracht werden muss, also zum Beispiel bei Bestimmungen des Gesamtstickstoffes von Nitriten, künstlichen Düngemitteln et cetera. Zu diesem Zwecke bringt man den Körper mittels eines speziellen Wägeröhrchens auf die Oberfläche des Quecksilbers, löst dasselbe wenn nötig in ein paar Tropfen Wasser auf und fügt konzentrierte Schwefelsäure aus der Bürette hinzu. Bei Titerstellungen von Kaliumpermanganat, Jodlösungen, Wertbestimmungen von Wasserstoffsuperoxyd, Chlorkalk, Braunstein et cetera braucht man keine Vorprüfungen zu machen, um die nötige Menge des Reagens zu ermitteln. Dasselbe wird aus der Bürette so lange zugeführt, bis eben die Entfärbung eingetreten ist. Man braucht also den schädlichen Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd bei den oben erwähnten Titerstellungen gar nicht zu befürchten, und in der Tat habe ich bei derartigen Bestimmungen sehr befriedigende und mit einander übereinstimmende Resultate bekommen. Ohne anderes Zubehör können im Gasvolumeter alle bis jetzt bekannten gasvolumetrischen Analysen ausgeführt werden, auch die neulich von E. Riegler[1]) vorgeschlagenen gasometrischen Methoden der Alkalimetrie und die gasvolumetrischen Bestimmungsmethoden der Sulfate, der Schwefelsäure, der Karbonate und der Kohlensäure.

Der ganze Apparat ist leicht zu handhaben, nimmt nur wenig Platz ein, ist leicht zu demontieren und zu reinigen und braucht verhältnissmäfsig nur wenig Quecksilber zu seinem Betriebe.

Die Reduktion des Gasvolumens wird mittels eines auf dem Reduktionsrohr angebrachten Zeigers sehr erleichtert, und die Präzision der Ablesung lässt nichts zu wünschen übrig.

Durch die Quecksilberverschlüsse wird der Apparat vollkommen gasdicht gemacht. Das Reaktionsgefäss braucht nicht mit der Hand

---

[1]) Diese Zeitschrift **41**, 17, 413 (1902).



berührt zu werden, und daher ist eine Temperaturerhöhung auf diese Weise ausgeschlossen.

Die Grösse des Reaktionsgefässes und Gasmessrohres richtet sich je nach der Menge der auf einander reagierenden Flüssigkeiten und des entwickelten Gases. Das erstere ist für Aufnahme von circa 50—60 *cc* Flüssigkeit, das zweite für 100 *cc* Gas berchnet, was in den meisten Fällen vollkommen genügt.

Die Bürette kann auch von verschiedenem Kaliber sein. Für Analyse der Nitrose genügt schon eine 5 *cc* fassende aber sehr genau kalibrierte Bürette, hingegen für andere Bestimmungen wäre vorteilhafter eine 10—15 *cc* fassende Bürette zu benutzen. Bei Bestellungen wäre also darauf Rücksicht zu nehmen [1]).

Ich erlaube mir noch an dieser Stelle dem Herrn Professor J. v. Kowalski für die mir gütigst gelieferten materiellen Hilfsmittel bei der Ausführung der Probeversuche meinen Dank auszusprechen.

Physikalisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz).

Ein Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure.

Von

Joh. Pinnow.

Im Handbuch der chemischen Technologie von Dammer (1895) I, 120 findet sich auf Grund einer Privatmitteilung von J. Kolb der Vorschlag, schweflige und unterschweflige Säure neben einander in der Weise zu bestimmen, dass man ihr Gemisch einmal mit Jod und dann auch mit Permanganat titriert. Während Sulfit von beiden Oxydationsmitteln äquivalente Mengen verbrauchte. sollte Thiosulfat gegenüber Permanganat gemäſs der Oxydation zu Sulfat eine viermal so starke Reduktionswirkung ausüben als bei dem Übergang in Tetrathionat durch Jodlösung. Das Verfahren wurde seitens des Verfassers dieser Mitteilung auch in die chemische Technologie von Kersting und Horn [2]) übernommen, ist indessen aus der Reihe analytischer Methoden zu streichen. Dass sich Permanganat zur Titration des Thiosulfats nicht eignet, hat bereits L. Dobbin [3]) gezeigt, und dass seine Verwendung

[1]) Die Anfertigung des Gasvolumeters ist an die Firma Wagner und Munz, München, Karlstrasse 7 übertragen worden.

[2]) Bd. I, S. 67; 1902 erschienen bei J. J. Weber.

[3]) Journ. of the soc. of chem. industry **20**, 212 (1901).

zur Bestimmung des Sulfits zu geringeren Werten führt, lehren die folgenden Zeilen. Der geringere Verbrauch an Oxydationsmittel im Vergleich zu dem der Jodlösung rührt her von der Oxydation eines nicht unbeträchtlichen Teiles des Sulfits (im Mittel 15 %) zu Dithionat[1]) gemäfs der Gleichung:

$$10\,Na_2SO_3 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Na_2S_2O_6 + 5\,Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Zur Titration wurden 10 *cc* einer circa 2,5 prozentigen Lösung von kristallisiertem Natriumsulfit zu 20 *cc* $^n/_{10}$-Permanganatlösung gegeben, die mit 5 *cc* Schwefelsäure (1:3 Volumen) angesäuert waren. Nach etwa $^1/_2$ Minute trübte sich die Flüssigkeit durch Mangansuperoxydhydrat, wurde aber auf Zusatz von 5 *cc* einer $^n/_{10}$ Eisenvitriollösung, deren Gehalt dicht vor und nach der Versuchsreihe durch mehrere Bestimmungen kontrolliert war, wieder völlig klar. Die bei der nun folgenden Titration mit Permanganat eintretende, schwache Rotfärbung hielt sich mindestens eine viertel Stunde lang, ein Beweis, dass die Oxydation des Sulfits mit Permanganat in der Kälte als beendet angesehen werden musste.

Der Titer der Permanganatlösung wurde an Mohr'schem Salz, der der Thiosulfat-, beziehungsweise Jodlösung an Kaliumbichromat geprüft. Hält man die in den »Vereinbarungen« gegebene Vorschrift (15 *cc* 10 prozentige Jodkaliumlösung, 5 *cc* offizinelle Salzsäure, 100 *cc* Wasser, 20 *cc* Bichromatlösung von 3,8694 *g* im Liter) inne, so ist der Thiosulfatverbrauch der gleiche, ob man sofort nach der Mischung, 10 Minuten oder gar 2 Stunden später titriert. Die $^n/_{10}$ Jodlösung wurde mit frisch ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser auf etwa das Sechsfache verdünnt, die Sulfitlösung einfliessen gelassen und mit Thiosulfat zurückgemessen.

cc Jodlösung	17,64	18,5	18,91	19,65	20,27
cc Permanganat	16,1; 16,15[2])	16,95	17,39	17,85	18,5
% Sulfit gefunden durch $KMnO_4$	91,3; 91,6	91,6	91,4	90,9	91,3

[1]) W. R. Hodgkinson und J. Young (Chem.-News **66**, 199) erhielten nur Sulfate bei der Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf Permanganat.

[2]) Die Lösung war mit 20 *cc* verdünnter Schwefelsäure vermischt worden.

Da die Sulfitlösung sich zu schnell verändert, wurden die Proben aus den unteren Schichten derselben ohne Unterbrechung (von dem Zugeben der Eisenvitriollösung abgesehen) entnommen, und dann erst wurde titriert. Das Einfliessenlassen der Eisenvitriollösung richtete ich so ein, dass das Permanganat mindestens eine Minute auf die schweflige Säure wirkte. Um den äusserst geringen Einfluss der verschiedenen Bedingungen mit Sicherheit hervortreten zu lassen, mussten die Versuche umschichtig wiederholt werden derart, dass No. 1 wie 3 und No. 2 wie 4 angeordnet waren. In den einzelnen Gruppen sind die Versuche in ihrer zeitlichen Reihenfolge wiedergegeben.

Die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure mittels Permanganats wird durch höhere Konzentration eingeschränkt, durch Änderung der Temperatur und der Säuremenge nicht nennenswert beeinflusst.

Einfluss der Konzentration.

Zu Versuch 2 und 4 der folgenden Tabelle wurde die angesäuerte Permanganatlösung mit 150 *cc* frisch ausgekochten und bei Luftabschluss gekühlten Wassers verdünnt.

10 *cc* Sulfitlösung verbrauchten					
$^n/_{10}$ Jodlösung *cc*	$^n/_{10}$ Permanganat *cc*				$^n/_{10}$ Jodlösung *cc*
18,61	17,24	17,46	17,12	17,33	17,64
Prozente:	92,6	93,8	92,0	93,1	94,8
No. 1	2	3	4	5	6

Zum Vergleiche muss natürlich das Mittel der flankierenden Versuche herangezogen werden. Für die zweite Titration mit Jodlösung (No. 6) war 20 Minuten nach der ersten die Probe entnommen, während die Probeentnahme für die letzte Permanganattitration bereits nach 5 Minuten erledigt war.

Einfluss der Temperatur.

Für Versuch 2 und 4 wurde die angesäuerte Permanganatlösung mit 200 *cc* ausgekochten und abgekühlten, für Versuch 3 und 5 mit

der gleichen Menge heissen Wassers vor Zugabe des Sulfits verdünnt. Die heissen Lösungen wurden während der Zugabe des Sulfits gut mit einem Thermometer umgerührt; die Braunsteinausscheidung begann bereits während dieser Operation, wurde aber auch hier sofort durch Eisenvitriol beseitigt. Als Oxydationstemperatur ist die nach Zugabe des Sulfits abgelesene gesetzt.

10 *cc* Sulfitlösung verbrauchten				
$^n/_{10}$ Jodlösung *cc*	$^n/_{10}$ Permanganat *cc*			
18,1	16,45	16,43	16,31	16,35
Temperatur	20°	67,5°	20°	66° C.
No. 1	2	3	4	5

Einfluss der Reaktion und der Säurekonzentration.

M. Hönig und E. Zatzek[1]) geben an, dass Sulfite der Alkalien nicht in der sauren, wohl aber in der neutralen wie der alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständig von Permanganat oxydiert werden, und im Handbuch der chemischen Technologie von Dammer (l. c.) ist in einer Fussnote demgemäfs der Vorschlag gemacht, die Permanganatlösung statt mit Mineralsäure mit Essigsäure zu versetzen. Wie die folgende Versuchsreihe lehrt, gibt die Oxydation in neutraler Lösung ein nur wenig, die in alkalischer ein ausgesprochen günstigeres Resultat, ohne dass der Uebergang des Sulfits in Sulfat vollständig wäre.

Um das bei der Zersetzung des Permanganats auftretende Kali abzusättigen, war nach dem Vorschlage eines Patentes bei Versuch 4 und 7 je 1 *g* Magnesiumsulfat in gesättigter Lösung zugegeben worden. Für Versuch 3 war mit 10, für Versuch 6 mit 20 *cc* $^n/_2$ NaOH alkalisch gemacht. Während der Entnahme der Sulfitproben verflossen nur 6 Minuten, die Oxydation der Lösung dürfte daher 1,5 % nicht überschreiten. Vor Zugabe des Eisenvitriols wurden die Lösungen 3, 4, 6

[1]) Monatshefte f. Chemie 4, 738 (1884); diese Zeitschrift 23, 222.

und 7 mit Schwefelsäure stark angesäuert; die Lösungen wurden hierbei farblos, das Mangansuperoxydhydrat setzte sich zu Boden und liess sich besonders in 4 und 7 nur schwer durch Eisenvitriol in Lösung bringen. Die Farbe der alkalischen Lösungen schlug bereits während des Einfliessenlassens der Sulfitlösung in Grün um, und bei sämtlichen nicht angesäuerten Lösungen begann nach wenigen Sekunden die Abscheidung des Mangansuperoxydhydrates.

10 *cc* Sulfitlösung verbrauchten						
n/10 Jodlösung	n/10 Permanganat *cc*					
18,02	16,96	17,52	17,0	16,81	17,37	16,98
Prozente:	94,1	97,2	94,3	93,3	96,4	94,2
	sauer	alkal.	neutral	sauer	alkal.	neutral
No. 1	2	3	4	5	6	7

10 *cc* Sulfitlösung verbrauchten *cc* n/10 $KMnO_4$				
	17,53	17,46	17,48	17,36
Gehalt an *cc* H_2SO_4 (1 : 3 Vol.)	5	20	5	20

Um durch einen direkten Versuch darzutun, dass bei der Oxydation der Alkalisulfite durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung Dithionat entsteht, wurde Kaliumsulfitlösung, enthaltend 14,7 *g* SO_2, in zehn Portionen zu $^3/_4$ *l* Wasser und 16 *cc* konzentrierter Schwefelsäure gegeben und nach jedem Sulfitzusatz 5 prozentige Permanganatlösung einfliessen gelassen bis zur beginnenden Rötung unter Kühlen durch Einwerfen einiger Eisstücke und gutem Rühren. Freie Schwefelsäure und Sulfat wie auch Mangan wurden durch Baryumkarbonat, beziehungsweise Baryt, beseitigt, ein Teil des Kaliumsulfats auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in heissem Wasser entfernt. Das erhaltene Salz war neutral und glich in Kristallform, Löslichkeit und Verhalten zu polarisiertem Licht dem Kaliumdithionat. Mit Chlorbaryum wurde erst ein Niederschlag

erhalten beim Kochen mit Salzsäure und Jodlösung unter Entfärbung der Letzteren.

0,3400 *g* Substanz: 0,6641 *g* $BaSO_4$ (nach Oxydation mit Bromsalzsäure)

0,3053 *g* Substanz: 0,2208 *g* K_2SO_4.

Berechnet für $K_2S_2O_6$ S 26.89 % K 32,73 %

Gefunden « « « 26,83 « « 32,42 «.

Die Ausbeute an reinem Dithionat (1,5 *g*) blieb hinter der aus obigen Titrationen berechneten erheblich zurück.

Für die Sulfitbestimmung wurde die Jodlösung stets auf das Sechsfache mit frisch ausgekochtem Wasser verdünnt, da andernfalls im Einklang mit Volhard's[1]) Beobachtungen der Jodverbrauch zu niedrig ausfiel. Ob die Sulfitlösung angesäuert war oder nicht. machte für diesen Einfluss der Konzentration der Jodlösung nichts aus, bildet sich doch freie Säure während der Reaktion. Der Behauptung A. Berg's[2]), dass die Titration der schwefligen Säure mittels Jods stets richtige Zahlen gibt, sofern Sauerstoff ausgeschaltet wird, weil die durch Jodwasserstoff vermittelte Reaktion: $3\,SO_2 + 2\,H_2O = S + 2\,H_2SO_4$ zu langsam verläuft, als dass sie einen merklichen Einfluss auf das Resultat ausüben könnte, muss ich auf Grund der nachstehenden Zahlen widersprechen.

10 *cc* neutraler Sulfitlösung verbrauchten beim Einfliessenlassen in überschüssige Jodlösung und Zurückmessen mit Thiosulfat:

cc $^n/_{10}$ Jodlösung	17,18	17,5	17,16	17.45
	konzentriert	verdünnt	konzentriert	verdünnt

15 *cc* angesäuerter Sulfitlösung (5 *cc* offizineller HCl in 100 *cc*) verbrauchten:

cc $^n/_{10}$ Jodlösung	17,25	17,51	17,16	17.48
	konzentriert	verdünnt	konzentriert	verdünnt

[1]) Liebig's Annalen **242**, 93; diese Zeitschrift **27**, 71.

[2]) Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1077 (1903).

Zur Reindarstellung des Eisens als Titersubstanz für mafsanalytische Zwecke.

Von

A. Skrabal.

In einer in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichten Abhandlung habe ich eine Methode der elektrolytischen Erzeugung eines für mafsanalytische Zwecke, also als Urtitersubstanz zur Einstellung einer Permanganatlösung geeigneten Eisens beschrieben. Für den Fall, dass das als Ausgangsmaterial verwendete Mohr'sche Doppelsalz von Haus aus nicht genügend rein war, habe ich empfohlen, die elektrolytische Reinigung zu wiederholen. Das Verfahren wird aber durch diesen Umstand langwierig, und es empfiehlt sich deshalb, ein für allemal eine grössere Quantität eines brauchbaren Ferroammonsulfats, welches von mit dem Eisen elektrolytisch fällbaren Schwermetallen frei ist, herzustellen. Zu diesem Zwecke verfährt man wie folgt.

Von den das Ferroammonsulfat verunreinigenden Substanzen kommen ganz besonders jene Salze in Betracht, welche mit dem Mohr'schen Doppelsalz isomorphe Mischkristalle zu bilden vermögen. Es gelingt daher nicht, das letztere durch Umkristallisieren zu reinigen. Auf einen derartigen Begleiter der Ferrosalze muss ich ganz besonders hinweisen. Es sind dies die Zinksalze. Durch eine ganz rohe Probe, als Oxydieren mit Salpetersäure, Fällen des Eisens mit Ammoniak und Versetzen des Filtrates mit Schwefelammonium, konnte ich bei der Untersuchung von zehn Handelspräparaten verschiedener Provenienz achtmal mit Leichtigkeit Zink nachweisen.[2]) Es rührt dies vermutlich davon her, dass die betreffenden Fabriken zur Herstellung von Eisenvitriol und Ferroammonsulfat mitunter Abfälle von verzinktem Eisenblech verwenden. Durch Überführung des Eisensalzes in die Ferriverbindung gelingt es nun, dasselbe von den Salzen vom Vitriol- und Mohr'schen Salz-Typus zu befreien, während durch nachherige Reduktion zu Ferrosalz die Trennung von den Metallen der Alaungruppe ermöglicht wird. Auf diesem Prinzipe fusst das folgende Verfahren.

---

[1]) Kritische Studien zur Methode der titrimetrischen Eisenbestimmung mittels Permanganats **42**, 359.

[2]) Die erhaltenen Niederschläge geben auf der Kohle mit Kobaltsolution vor dem Lötrohre das Riemann'sche Grün.

Eisenammoniumalaun des Handels wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und zur Kristallisation hingestellt. Der umkristallisierte Alaun wird von seiner Mutterlauge befreit, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und gewogen. Dann wird derselbe wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Ammonsulfat, welches man vorher durch Abrauchen auf seine Reinheit geprüft hat, versetzt und nach dem reichlichen Ansäuern mit reiner Schwefelsäure elektrolytisch reduziert. Als Kathoden dienen zwei möglichst grosse Platinbleche und als Anode ein Platindraht, welcher circa 1 *cm* in die Elektrolysierflüssigkeit hineinragt. Verwendet man einen Strom von einigen Ampère und sorgt durch einen Rührer für die Bewegung des Elektrolyten, so ist nach einiger Zeit die Hauptmenge des Eisensalzes reduziert, wovon man sich durch eine Probe überzeugt. Aus der Lösung wird nun das Mohr'sche Doppelsalz krystallisieren gelassen oder durch Versetzen mit nicht hinreichendem Alkohol gefällt und die Kristallisation, respektive Fällung, wiederholt.

Rascher und noch sicherer verfährt man durch Fällung des Eisens als basisches Ferrisulfat. Die wie oben hergestellte Lösung von käuflichem Eisenammoniumalaun wird mit einer Lösung von reinem Ammoniumkarbonat nahezu neutralisiert, mit Wasser stark verdünnt, aufgekocht und vom Niederschlag mit heissem Wasser dekantiert. Schliesslich wird abgesaugt und das basische Ferrisulfat gewaschen. Der Niederschlag wird nun in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Fällung noch zweimal wiederholt. Im letzten Niederschlag macht man durch Ausglühen einer Probe eine approximative Eisenbestimmung, löst nach Zusatz der berechneten Menge Ammonsulfat in verdünnter Schwefelsäure, reduziert und verfährt weiter, wie oben angegeben wurde.

Das derartig hergestellte Ferroammonsulfat dient nun zur Reindarstellung des Eisens, indem zunächst nach der Methode von Classen aus der Ammoniumferrooxalatlösung das Eisen niedergeschlagen und letzteres durch schwache Ströme elektrolytisch übertragen wird.

Hat man einmal einen grösseren Vorrat des reinen Salzes dargestellt, so reicht derselbe für Jahre aus. Eine im Laufe der Zeit eintretende teilweise Oxydation oder Änderung im Wassergehalt hat natürlich keinen Einfluss auf seine Verwendbarkeit.

Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien, im September 1903.

Über eine Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, speziell bei Gegenwart von Nickel und Kobalt.

Von

H. Boetticher.

Wohl einem jeden, der mit der Beaufsichtigung der praktischen Arbeiten in einem Unterrichtslaboratorium betraut ist, wird es aufgefallen sein, wie schwer es dem qualitativ arbeitenden Praktikanten fällt, eine gute Trennung der Sulfide von Nickel und Kobalt von den übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe nach der wohl in allen Analysen-Tabellen angegebenen Methode durch Behandlung des Niederschlages mit ganz verdünnter Salzsäure auszuführen.

Und in der Tat hat diese Methode grosse Mifsstände. Denn bald geht ein Teil des Nickels und Kobalts mit in Lösung und verschleiert so die Reaktionen der übrigen Metalle, oder aber es bleibt wieder ein Rückstand, der für Nickel und Kobalt angesehen wird, bei genauerer Untersuchung aber die Reaktionen derselben nicht gibt; oft bleibt auch etwas Eisen beim Kobalt und Nickel ungelöst, was dann wiederum die Erkennung des letzteren sehr erschwert.

Diese Übelstände veranlassten mich, eine Methode auszuarbeiten, die auch bei Anwesenheit sämtlicher Metalle der Schwefelammoniumgruppe eine leichte Trennung und unzweifelhafte Erkennung der einzelnen gestattet.

Der in normaler Weise erhaltene Schwefelammoniumniederschlag, enthaltend die Sulfide von Kobalt, Nickel, Eisen, Zink und Mangan und die Hydroxyde von Aluminium und Chrom wird in einem Schälchen mit wenig starker Salzsäure gekocht und, wenn die von der Lösung des Schwefeleisens, Schwefelmangans und Zinksulfids herrührende Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei auch der Rest von Schwefelkobalt und Schwefelnickel in Lösung geht, zur Syrupdicke verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser unter eventuellem Zusatz von etwas Salzsäure aufgelöst und der nicht gelöste Schwefel abfiltriert. Das klare Filtrat versetzt man nun mit Natronlauge im Überschuss (Prüfen, ob die mit der Lösung befeuchteten

Finger schlüpfrig werden!), gibt ohne abzufiltrieren nicht zu wenig Bromwasser, oder — wenn die Lösung schon ziemlich verdünnt ist — ein paar Tropfen Brom zu und erwärmt unter öfterem Umschütteln gelinde. Dann wird filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Im Niederschlag befinden sich jetzt die Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen; im Filtrat, das eine rein gelbe Farbe [1]) haben muss, Zinkat, Aluminat und Chromat. (Ist kein Chrom zugegen, was durch die Vorprüfung leicht zu erkennen ist, so kann das Bromwasser natürlich weggelassen werden. Das Filtrat wird dann selbstverständlich auch ungefärbt sein).

Behandlung des Filtrates.

Das Filtrat wird in der Kälte mit einem möglichst geringen Überschuss von Salzsäure angesäuert, wobei die hellgelbe Farbe in rotgelb umschlägt. Dann versetzt man mit Ammoniumkarbonat [2]) bis zur stark (!) alkalischen Reaktion und kocht auf. Ist **Aluminium** zugegen, so wird es als basisches Aluminiumkarbonat ausgefällt, während Zink in dem überschüssigen Ammoniumkarbonat in Lösung bleibt. Da sich der Niederschlag schwer filtriert, so lasse man ihn nach Möglichkeit absitzen und bringe ihn erst auf das Filter, nachdem die Hauptmenge der Flüssigkeit filtriert ist.

Zur Kontrolle löse man den Niederschlag in Salzsäure; Natronlauge muss aus dieser Lösung einen im Überschuss der Lauge löslichen Nieder-

---

[1]) Bei Anwesenheit von Mangan kann es vorkommen, dass ganz geringe Mengen desselben bis zum Natriumpermanganat oxydiert werden. Die Lösung hat dann eine intensiv purpurrote Färbung und geht, infolge der Reduktion der Übermangansäure zu Mangansäure durch die organische Substanz des Papieres, grün durch das Filter. Beim Ansäuern mit Salzsäure schlägt die grüne Farbe in Gelb um, was nicht eintreten würde, falls sie von noch nicht oxydiertem Chromit herrührte. Der Nachweis der übrigen Elemente wird übrigens durch diese Spuren in Lösung gegangenen Mangans nicht erschwert.

[2]) Die Fällung mit Ammoniumkarbonat ist der mit Ammoniak bei weitem vorzuziehen, weil Aluminiumhydroxyd in überschüssigem Ammoniak auch beim Kochen merklich kolloidal löslich ist; das kann zu Irrtümern bei der Probe auf Zink führen, indem man einen mit Soda erhaltenen Niederschlag für einen Nachweis des Zinkes ansieht, während er eventuell nur aus basischem Aluminiumkarbonat bestehen kann.



schlag fällen, und die klare, eventuell filtrierte alkalische Lösung beim Erwärmen mit Chlorammonium wiederum einen weissen, flockigen Niederschlag ergeben.

Das Filtrat vom Aluminium kocht man erst ohne Zusatz und dann mit etwas Natronlauge zur Zersetzung der Ammonsalze einige Zeit in einem Schälchen, bis keine ammoniakalischen Dämpfe mehr entweichen. Ist die Lösung dabei trüb geworden, so säuert man wieder mit etwas Salzsäure an, wobei die Trübung verschwindet. Das **Zink** wird dann durch Zusatz von Soda gefällt.

Den Zinkniederschlag löse man zur Kontrolle in Salzsäure und versetze mit Ammoniak, wobei ein im Überschuss löslicher Niederschlag entstehen muss; aus der klaren, eventuell filtrierten ammoniakalischen Lösung muss Schwefelammonium das Zink wieder als weisses Zinksulfid fällen.

Das überschüssige Soda enthaltende Filtrat vom Zink säuert man mit Essigsäure an, entfernt die Kohlensäure durch Kochen und fällt das **Chrom** mit Bleiacetat als gelbes Bleichromat.

Behandlung des Niederschlages.

Der Niederschlag, enthaltend Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan als Hydroxyde, wird in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft[1]), mit wenig Wasser in ein Kölbchen gespült und dann mit viel (!) Ammoniak (am besten unter Zusatz von etwas konzentriertem) versetzt. Es fallen die Hydroxyde von Eisen, Kobalt und Nickel, die letzteren lösen sich in dem überschüssigem Ammoniak wieder auf. Man erleichtert dies durch kräftiges Durchschütteln des mit einem Kork verschlossenen Kölbchens. Um nun auch das Mangan[2]), das als Hydroxydul bei Gegenwart von

---

[1]) Man muss ziemlich weit eindampfen, da bei Gegenwart von viel Säure, also dann viel Ammonsalzen, die Fällung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd unvollständig wird. Friedheim und Brühl, diese Zeitschrift **38**, 690.

[2]) Nach den Untersuchungen von Rosenthal, diese Zeitschrift **17**, 365; Hanofsky, Fischers Jahresberichte 1885, Barlow, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, Ref. 219; Carnot, Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **1**, 275 und diese Zeitschrift **29**, 337 und später Jannasch und seinen Schülern wird das Mangan durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd als Mangansuperoxydhydrat gefällt.

Chlorammonium löslich ist, vollständig in den Niederschlag zu bringen, versetzt man jetzt noch mit 2—3 *cc* Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt bis zum beginnenden Sieden. Dann wird sofort filtriert, und der Niederschlag, bestehend aus Manganihydroxyd und Ferrihydroxyd, ausgewaschen.

Das Filtrat, das bei Anwesenheit von viel Nickel himmelblau, von viel Kobalt rosenrot gefärbt ist, wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Den Trockenrückstand löst man in Wasser und eventuell etwas Salzsäure auf, versetzt vorsichtig mit Soda bis zur alkalischen, dann mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion und schliesslich mit festem Kaliumnitrit. Ein nach und nach ausfallender gelber Niederschlag zeigt das **Kobalt** an. Nach etwa 12 Stunden filtriert man ab und prüft, ob der Niederschlag die Phosphorsalzperle blau färbt.

Aus dem Filtrat vom Kaliumkobaltnitrit fällt Natronlauge das **Nickel** als apfelgrünes $Ni(OH)_2$, Natronlauge und Brom fällen braunschwarzes $Ni(OH)_3$.

Den das Eisen und Mangan enthaltenden Niederschlag löst man in wenig konzentrierter Salzsäure auf und dampft bis beinahe zur Trockne ein. Dann wird verdünnt und in der Kälte mit Soda versetzt bis eben eine Trübung entsteht, die man mit ein paar Tropfen Essigsäure sofort wieder zum Verschwinden bringt. Durch Zusatz von Natriumacetat zu dieser Lösung und Aufkochen wird das **Eisen** als braunes [1]), basisches Acetat gefällt.

In das mitunter schwach gefärbte Filtrat vom Eisenniederschlag, respektive die eisenfreie Lösung, leitet man kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein; dabei entsteht eine geringe schwarze Fällung, die zum Teil aus Schwefel und Spuren von Schwefelnickel, Schwefelkobalt und Schwefeleisen besteht und nicht untersucht zu werden braucht. Man filtriert von derselben ab und gibt zu der klaren, farblosen Lösung Ammoniak

---

[1]) Entsteht nur eine geringe, flockige, weissliche Fällung, so ist jedenfalls kein Eisen zugegen, und man kann die Lösung, ohne zu filtrieren, direkt weiter verarbeiten.



und Schwefelammonium, wodurch das **Mangan** als fleischfarbenes oder grünes Sulfid gefällt wird.

Zur Kontrolle schmelze man eine Probe des Niederschlages mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech: ein grüner Schmelzfluss bestätigt das Vorhandensein des Mangans.

Die Methode lässt sich leicht ausführen und gibt, wenn in der vorgeschriebenen Weise gearbeitet wird, stets gute Resultate. Ein weiterer Vorzug derselben ist der, dass bei Anwesenheit von **Phosphorsäure und alkalischen Erden** die Arbeitsweise nicht die geringste Änderung erleidet. Denn da Aluminium- und Zinkphosphat in Natronlauge, und Kobalt- und Nickelphosphat in Ammoniak löslich sind, so wird sich die Phosphorsäure zusammen mit Mangan, Eisen und den alkalischen Erden in dem mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Niederschlage befinden. Man hat in diesem Falle den Niederschlag also mit etwas Salzsäure aufzulösen, die Lösung in einer kleinen Probe mit Rhodankalium oder Ferrocyankalium auf Eisen zu prüfen, und nun eventuell noch so viel Eisenchlorid zuzufügen, dass bei der Fällung mit Natriumacetat die gesamte Phosphorsäure als Ferriphosphat in den Niederschlag geht. (Einige Tropfen der Lösung müssen mit Soda eine gelbbraune Fällung geben.) Dann wird mit essigsaurem Natrium gekocht und die filtrierte Lösung in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. Das Filtrat vom Schwefelmangan ist dann noch wie gewöhnlich auf die **alkalischen Erden** zu untersuchen.

Die Methode, die keineswegs Anspruch darauf macht, für eine quantitative Trennung der Metalle brauchbar zu sein, ermöglicht in einfach auszuführenden Operationen einen scharfen, unzweifelhaften Nachweis sämtlicher Metalle der Schwefelammoniumgruppe, ohne doch zu Reagentien ihre Zuflucht zu nehmen, die sonst wohl kaum in der analytischen Praxis benutzt werden, und deren Gebrauch ein grösseres Maſs von Verständnis voraussetzt, als man es dem in den ersten Semestern arbeitenden Studierenden zutrauen darf.

Als Richtschnur beim Arbeiten sei hier noch eine Tabelle beigefügt, die einen leichteren Überblick ermöglicht, als ihn die zusammenhängende Darstellung geben kann.

Ursprünglich mit Schwefelammonium erhaltener Niederschlag, enthaltend
Co, Ni, Fe, Al, Cr, Mn, Zn (alkal. Erden, P_2O_5). Lösen in HCl und HNO_3, eindampfen, filtrieren, fällen mit überschüssiger Natronlauge und Bromwasser.

- **Niederschlag**
  Co, Ni, Fe, Mn (alkalische Erden, P_2O_5)
  Lösen in HCl, eindampfen, fällen mit überschüssigem NH_3 und H_2O_2
  - Niederschl.: Fe, Mn, (alkalische Erden, P_2O_5) Lösen in HCl (event. Zusatz von $FeCl_3$), kochen mit Natriumacetat
    - Niederschl. **Fe, (P_2O_5)** Kontrolle mit KCNS oder $K_4Fe(CN)_6$
    - Filtrat: Mn (alkal. Erden) H_2S einleiten, filtrieren, dann NH_3 und $(NH_4)_2S$
      - Niederschl. **Mn.** — Kontrolle: Schmelzen mit $Na_2CO_3 + KNO_3$
      - Filtrat: **alkal. Erden**
  - Filtrat: Co, Ni
    Eindampfen, neutralisieren, mit Essigsäure ansäuern und KNO_2
    - Niederschl. **Co** | Boraxperle
    - Filtrat: **Ni** mit NaOH: $Ni(OH)_2$ mit NaOH + Br: $Ni(OH)_3$
- **Filtrat**
  Al, Zn, Cr.
  Ansäuern mit HCl, fällen mit überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$
  - Niederschl.: **Al** Kontrolle: Lösen in HCl, mit NaOH Fällung, im Überschuss löslich; dann mit NH_4Cl gefällt.
  - Filtrat: Zn, Cr. Erst ohne Zusatz, dann mit NaOH kochen, ansäuern, fällen mit Soda
    - Niederschl. **Zn** Kontrolle: Lösen in HCl, mit NH_3 Fällung, im Überschuss löslich; dann $(NH_4)_2S$
    - Filtrat Cr Ansäuern mit Essigsäure, mit Bleiacetat $PbCrO_4$

Göttingen, Agrikultur-chemisches Laboratorium.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Schranz.

Über keramische Mess- und Bestimmungsmethoden berichtet O. Mühlhäuser[1]). Zur mechanischen Analyse der Chamottesande bedient sich der Verfasser einer Anzahl in Messingrahmen gefasster Handsiebe verschiedener Nummern. Die Mengen der einzelnen durch Sieben erhaltenen Korngrössen werden in Gewichtsprozenten angegeben. Zur Bestimmung des Raumgewichts (Gewicht der Raumeinheit einschliesslich der Hohlräume) oder des Gewichtsraumes (das Volumen von 100 *g*) der Chamottesande wird ein graduierter Zylinder benutzt. Die Substanz, ungetrennter Sand oder Mischungen einzelner Korngrössen, werden in einer Schale gemischt und durch einen Trichter mit kurzem aber weitem Rohr in den Zylinder gefüllt. Damit jegliche Entmischung des Sandes ausgeschlossen wird, benutzt der Verfasser einen an einem Stab befestigten Gummistopfen, durch den der Trichter verschlossen wird. Erst nach dem Eingiessen der Substanz in den Trichter zieht man den Stopfen von der Öffnung (schnelle Methode) oder man zieht den Stopfen nur wenig an und versetzt ihn in eine drehende Bewegung (langsame Methode). Letzteres Verfahren gibt im allgemeinen etwas niedrigere Werte, eine geringe Entmischung ist nicht zu vermeiden.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung von Massen aus Ton und Chamottesand, benutzt Mühlhäuser dann, wenn der Ton annähernd rein und nach der Schlämm-Methode von feinen Mineraltrümmern nicht zu entfernen ist, folgenden Weg:

Die Masse wird mit heissem Wasser aufgeweicht und auf einem Sieb Nr. 100 so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Ablaufende klar ist, und kein Ton mehr durch das Sieb geht. Der Sieb-

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 391.

rückstand wird bei 120° getrocknet, mittels weiterer Siebe in Klassen geteilt und die Gewichtsverluste der einzelnen Klassen beim Glühen werden festgestellt. Den durch das Sieb hindurch gegangenen Schlamm dampft man zur Trockne. Da man den Glühverlust des Tones, der zur Massenbereitung gedient hat, ebenfalls kennt, so kann man berechnen, wieviel Ton die einzelnen Klassen beigemengt enthalten, respektive wieviel den einzelnen Korngrössen davon noch anhängt. Indem man die so ermittelte Menge Ton vom Gewicht der betreffenden Klasse abzieht, erfährt man das Gewicht der Chamotte.

Da in manchen Industrieen (Zink- und Glasindustrie) sehr dichte Gefässe gefordert werden (um ein Eindringen chemischer, zerstörender Reagenzien auf ein Mindestmafs zu beschränken) so ist es auch wichtig, die Durchlässigkeit der Scherben zu kennen, beziehungsweise hierfür ein Mafs zu besitzen. Der Verfasser benutzt 100 Grammstücke von parallelepipedischer Form, die in einen, eine 1 *cm* hohe Schicht Wasser enthaltenden Kasten eingesetzt werden, und beobachtet nun die Zeit, innerhalb deren die hoch gestellten Stücke voll gesaugt werden. Der Kasten besitzt an dem einen Ende in einer Höhe von 1 *cm* einen Ablauf. Während der ganzen Beobachtungszeit lässt man aus einer Flasche Wasser zulaufen, so dass dieses stets 1 *cm* hoch steht. Bei stark gefärbten Steinen ist die Methode nicht zuverlässig, sie gibt ferner auch kein getreues Bild der Durchgangsvorgänge im Grossen, erlaubt aber immerhin einen Einblick in die Natur der Scherben und eine Erforschung der Struktur und gestattet damit die Vornahme von Abänderungen in der Zusammensetzung der Massen.

Die Prüfung der Retorten in Bezug auf Durchlässigkeit für Gase geschieht nach dem Verfasser in der Weise, dass man in die in Quecksilber stehende Retorte Luft einpresst und die Zeit feststellt, innerhalb welcher das Innere der Retorte den Atmosphärendruck wieder erreicht hat.

Einen elektrischen Widerstands-Tiegel-Ofen aus Magnesia für Laboratoriumszwecke beschreibt Henry M. Howe[1]). Der Ofen, welcher den Zweck hat, bestimmte Vorgänge bei hohen Temperaturen zu verfolgen, Schmelzpunkte zu bestimmen oder dergleichen, besteht aus zwei Halbzylindern, in deren mittlerer Öffnung der Magnesia-Tiegel sitzt. Die

1) Transactions of the American. Inst. of Min. Eng. 1901; durch Stahl und Eisen **22**, 212.

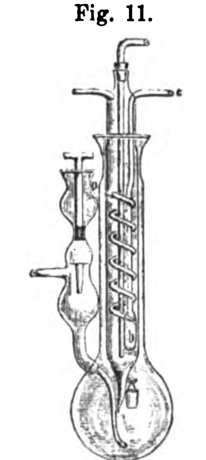
Erhitzung desselben geschieht durch eine ihn umgebende Platinspirale, welche seitlich eingeführt ist und im Mittelpunkt des Bodens austritt. Über dem Zylinder liegt ein Deckel aus Magnesia, in dessen Öffnung ein Stopfen sitzt. Durch den Stopfen sind die Drähte eines Thermoelementes bis nahe zum Boden des Tiegels geführt. Die Lötstelle des Elements wird mit der zu untersuchenden Substanz in Verbindung gebracht. (Zum Beispiel bei einer Aufnahme von Abkühlungskurven von Stahl zwischen zwei Stahlscheiben.) Der Ofen eignet sich auch zur Kalibrierung von Pyrometern mit Hilfe des Kupferschmelzpunktes. Statt der Platindrähte kann man bis 1200° vorteilhaft Nickeldrähte verwenden. Beim Versuch setzt man, um Strahlung zu vermeiden, den Apparat zweckmäfsig in gepulverten Kalk.

Eine Meniskus-Visier-Blende, beschreibt Heinr. Göckel[1]). Dieselbe macht Schwimmer wie Ringmarke vollständig entbehrlich und blendet ferner alles störende Licht ab. Die Ablesungen sollen sich mit einer Schärfe ausführen lassen, die derjenigen mit Lupe und Fernrohr kaum nachsteht. Bei Büretten mit $^1/_{10}$ *cc* Teilung sollen sich 0,01 und selbst 0,005 *cc* ablesen lassen. Der Vorrichtung liegt die von Bergmann[2]) beschriebene, geschwärzte Holzblende zu Grunde. Die Öffnung der Blende ist genau senkrecht zu deren Horizontalflächen geführt, hierauf angeschraubte Metallscheiben bewirken, dass beim Öffnen und Schliessen der Blende deren Bewegung stets in einer und derselben Ebene erfolgt. Zur Vermeidung der Parallaxe bringt man das Auge in diejenige Höhe, in der sich Vorder- und Hinterkante der oberen Blendeflächen decken.

Die Visierblende kann infolge passend gewählter Querschnittsform der Blendenöffnung für Röhren von 9—20 *mm* verwendet werden. Die Blende ist von dem Institut des Verfassers zu beziehen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl hat A. Kleine[3]) einen besonderen, zur Verbrennung des Kohlenstoffs mit Chromsäure und Schwefelsäure geeigneten Kolben konstruiert. Derselbe ist in Fig. 11 dargestellt und unterscheidet sich von einem von

Fig. 11.



1) Chemiker Zeitung **27**, 1036.

2) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 622.

3) Stahl und Eisen **22**, 614.

Corleis angegebenen Apparat vorteilhaft dadurch, dass die Gase nicht allein durch den äusseren Teil eines eingesetzten Kühlers abgekühlt, sondern vermittelst eines im Kühler befindlichen Schlangenrohres durch das Innere hindurch geführt werden. Die im Hals des Kolbens aufsteigenden Gase treten bei a in die Schlange ein, gelangen unten in die Erweiterung b und von da durch das aufwärts führende Rohr nach den Absorptionsapparaten. Der Kühler endet unten in einen massiven, spitz ausgezogenen Fortsatz, dessen Spitze sich an ein Lufteinführungsrohr anlehnt, so dass vom Kühler kommende Kondensflüssigkeit nicht eintropft, sondern von dem Rohr abläuft. Ein kleiner Haken an dem massiven Teil des Kühlers dient zum Anhängen eines für die Substanz bestimmten Eimerchens, das durch Neigen des Kolbens in die Chromsäure-Schwefelsäuremischung gleitet. Die Vorrichtung liefert die Firma Ströhlein und Co. in Düsseldorf. Derselben Firma ist auch die Anfertigung eines von F. Westhoff[1]) beschriebenen Apparates übertragen. Dieser Verfasser hat den ganzen Kohlenstoffbestimmungsapparat so konstruiert, dass derselbe eine möglichst geringe Längenausdehnung besitzt. Der mit eingeschliffenem Kühler versehene Verbrennungskolben führt zu einem Kupferoxyd oder Platin in feiner Verteilung enthaltenden Verbrennungsrohr, das mit einem U-förmig gestalteten, Schwefelsäure und Glasperlen enthaltenden Rohr verbunden ist. Dieses Rohr besitzt einen verschliessbaren Trichter zum Einfüllen von Schwefelsäure und an der Biegung einen Ablasshahn. Am rechten Schenkel des U-förmigen Rohres ist von oben eine Kapillare abwärts gebogen. Diese ist mit einem geraden, horizontal liegenden Phosphorsäureanhydridrohr verbunden, an welches zwei mit Natronkalk gefüllte U-Röhren anschliessen. Ein weiteres gerades Anhydridrohr bildet den Rest der ganzen Einrichtung, die auf passenden Stativen so montiert ist, dass die horizontalen Trockenröhren und die Natronkalkröhren unter dem Verbrennungsrohr liegen.

Einen Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen hat A. Kleine[2]) angegeben. Bei der Methode der Schwefelbestimmung durch Auflösen in Salzsäure und Absorption des entwickelten Schwefelwasserstoffs bieten Kautschukstopfen, die unter dem Einfluss der Säuredämpfe schrumpfen, auf die Dauer keinen genügenden Schluss. Schliffe bieten den Nachteil, dass sie, wenn sie bei den heissen Kolben schliessen,

---

1) Stahl und Eisen **22**, 553.
2) Stahl und Eisen **23**, 780.

nach dem Erkalten sich leicht völlig festklemmen. Der Verfasser hat deshalb in Anlehnung an seinen Kohlenstoffbestimmungsapparat einen Kolben konstruiert, in dessen Hals, auch den Schliff durchsetzend, ein Kühler eingesetzt ist, so dass die Schliffverbindung stets gekühlt bleibt. Hinsichtlich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Der Apparat wird von Ströhlein und Co. in Düsseldorf geliefert.

Erhitzungsvorrichtungen. Einen selbstzündenden Bunsenbrenner hat Herm. Schimmel[1]) konstruiert, Den Gaszufluss zum Brenner reguliert hier ein Zweiweghahn, der in seiner Endstellung das Gas nur zu einer Nebenleitung gelangen lässt, die an ihrem Ende eine Platinmohrpille trägt, welche die Zündung bewirkt. In der anderen Endstellung des Hahnes ist das Gas vollkommen abgesperrt, während in Mittelstellung die Flamme des Bunsenbrenners entzündet wird und die Zündflamme erlischt. Zum Schutze gegen überschäumende Flüssigkeiten ist die Zündpille mit einem kleinen Dach versehen. Die Zündpille, die übrigens leicht ersetzt werden kann, ist sehr haltbar. Der Brenner wird von der Firma Julius Schober-Berlin, angefertigt.

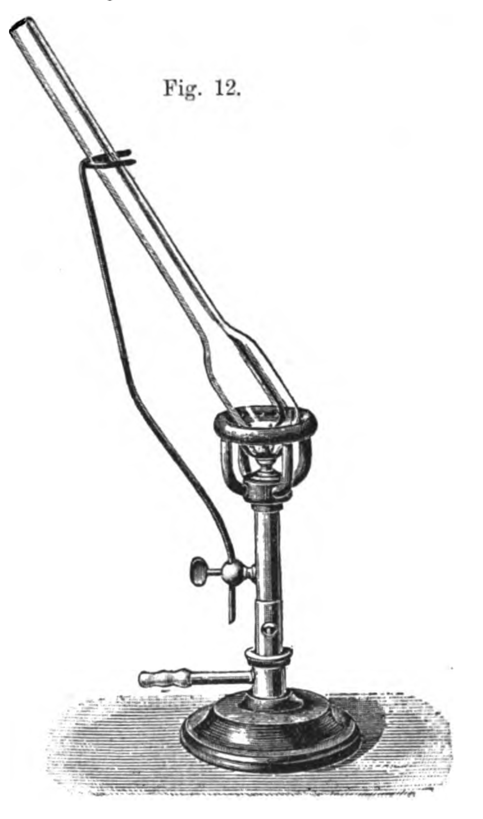


Fig. 12.

Einen neuen Gasbrenner, welcher konstruiert wurde, um das Stossen zu vermeiden, das sich bei längerem Kochen von durch Kupellation gewonnenen Metallkörnern mit Säuren einstellt, hat L. Quennessen[2]) beschrieben. Die Vorrichtung ist aus Fig. 12 ersichtlich. Das Gas strömt

[1]) Chemiker-Zeitung. 27, 1037.
[2]) Chem. News 88, 66,

durch die Träger des Ringes, welcher mit vielen kleinen Ausströmungsöffnungen versehen ist. Ein zentrales Erhitzen des durch die seitliche Stütze gehaltenen Kolbens wird vermieden, die kleinen Flammen treffen vielmehr in seitlicher Richtung auf den Kolben. Die Einrichtung kann natürlich auch zu Kjeldahl-Aufschlüssen benutzt werden.

Über ein billiges und wirksames Gebläse berichtet Frank L. Hann[1]). Die Vorrichtung wurde speziell zum Gebrauch bei schwachen Wasserdrucken konstruiert und besteht aus einem in einem Gehäuse befindlichen Wasserrad, an dessen Achse sich noch ein Schnurrad befindet. Die Schnur ist aufwärts zu einem zweiten Schnurrad von sehr kleinem Durchmesser geführt, welches mit der Achse eines in einem Gehäuse befindlichen Ventilators verbunden ist.

Einrichtungen zur Ammoniakdestillation, speziell zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl, beschreibt J. A. Wesener[2]). Der Verfasser benutzt zum Aufschliessen der Substanz ein Stativ für 6 grössere Kolben, die nach dem Aufschlusse direkt als Destillationskolben Verwendung finden und mit geeigneten Verschlüssen versehen werden. Während der Destillation, bei Benutzung eines gemeinsamen Kühlgefässes, wird Wasserdampf eingeleitet. Die Destillation soll in 10 Minuten fertig sein.

Eine neue Form des Kaliapparats, welche J. N. Tervet[3]) beschreibt, erscheint dadurch interessant und vorteilhaft, dass die Kalilauge in einer ständigen Zirkulation bleibt; aus einer unteren Kugel wird nämlich durch den Gasdruck immer eine kleine Menge Lauge durch ein dünnes Rohr nach einer oberen Kugel gedrückt, von wo sie aber durch einen Heber der unteren Kugel wieder zugeführt wird. Ein Nachteil des Apparats dürfte seine grosse Zerbrechlichkeit sein.

Einen neuen Trockenturm, der sich zur gleichzeitigen Benutzung von drei Trockenmitteln, zum Beispiel Ätzkali, Schwefelsäure und Natronkalk, in getrennten Räumen, eignet, beschreibt Edward Dowzard[4]). Der Apparat besteht aus drei mittels Glasschliffen über einander angeordneten Gefässchen. Diese werden mittels zweier Gummibänder zusammengehalten.

---

[1]) Chem. News 88, 67.
[2]) The Journal of the American chemical Society **24**, 388.
[3]) Chem. News **85**, 112.
[4]) Chem. News **86**, 85.

Über einen neuen Indikator zu azidimetrischen Zwecken berichtet L. J. Simon[1]). Der Verfasser hat aus den beim Erhitzen von Weinsteinsäure mit saurem Kaliumsulfat entstehenden Produkten eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_8O_3$ isoliert und sie als »acide isopyrotritarique« bezeichnet.[2]) Dieselbe gibt mit Eisenchloridlösungen in wässeriger Lösung eine violette Färbung, aus der Lösung lässt sich ein wohl charakterisiertes Salz von der Formel $(C_7H_7O_3)_3Fe \cdot 2H_2O$ abscheiden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und färbt dieses, wenn es viel Salz enthält, rotbraun, fast schwarz, Verdünnung ruft einen Umschlag nach orangerot bis orangegelb (neutrale Färbung) hervor, Säuren geben eine violette in konzentrierter, eine violettrosa Färbung in verdünnter Lösung. Alkalien rufen Entfärbung, beziehungsweise strohgelbe Färbung hervor. Infolge seines Verhaltens gegenüber Säuren und Basen kann der Indikator gleichzeitig zwei Indikatoren, Helianthin und Phenolphtaleïn, ersetzen und eignet sich zur Titration von Phosphorsäure sowie zur Titration von Borsäure allein oder in Gegenwart einer starken Säure, indem man auf die verschiedenen Färbungen Rücksicht nimmt. Die Titration wird in Gegenwart von Glyzerin vorgenommen.

Freie Kohlensäure und Bikarbonate verändern die gelborange neutrale Färbung nicht, wohl aber kohlensaures Alkali, welches die oben angedeutete Alkalifärbung erzeugt. Da die rote Färbung in saurer Lösung die Färbung des Eisensalzes ist, so muss bei der Titration ein Überschuss an Säure vermieden werden, die Färbung würde sonst verschwinden. Die freie Säure ist nicht gefärbt.

Ueber Aetherexplosionen berichtet E. von Neander[3]). Der Verfasser hatte gelegentlich der Fettbestimmung in roher Baumwolle beim Trocknen der durch Aetherextraktion gewonnenen Fette bei einer ungefähren Temperatur von 94° mehr oder weniger starke Explosionen beobachtet. Wie sich später herausstellte, stammte der benutzte Aether aus einem etwa 14 Monate alten Rest, welcher während dieser langen Zeit nicht benutzt worden war. Da die Explosionserscheinungen den schon früher von J. König[4]) beobachteten sehr ähnlich waren, musste auch hier die Schuld am Aether liegen. Die Untersuchung desselben

---

[1]) Revue internat. des falsificat. **15**, 120.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 66.

[3]) Chemiker-Zeitung **26**, 336.

[4]) Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen **37**, 1.

ergab die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd (mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure), Spuren Alkohol (durch die Jodoformreaction), Spuren Vinylalkohol (durch Quecksilberchlorid und Pottasche), Aldehyd (mit Nessler's Reagens) und einer mit Jodkalium sofort Jod abscheidenden Substanz, vielleicht Ozon oder Aethylperoxyd. Der Aether wurde in Bezug auf die Jodausscheidung mit einem Aether verglichen, der keine Explosionen verursachte. Auch dieses Produkt gab mit alkoholischem Jodkalium gleichfalls eine wenn auch schwächere Jodausscheidung. Durch Zugabe von Salzsäure entstanden bei beiden Aetherarten stärkere Jodausscheidungen.

Ozon konnte mittels Silberblechs nicht nachgewiesen werden, es dürfte die Jodausscheidung eher auf die Gegenwart von Aethylperoxyd schliessen lassen, das zum Beispiel vorhanden sein könnte, wenn das im Aether vorhandene Wasser bereits in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt worden wäre, und neu gebildetes Aethylperoxyd nicht mehr zerlegt werden könnte. Ob die in geringer Menge vorhandene freie Säure die Ursache der Jodausscheidung sein kann, konnte der Verfasser nicht feststellen. Die Spuren Vinylalkohol können die Explosionen nicht verursacht haben, zumal derselbe $CH_2 = CHOH$ leicht in den isomeren Acetaldehyd umgelagert wird.

Die Explosivität eines Aethers scheint nur durch aktiven Sauerstoff verursacht zu werden, und zwar bei einem Gehalt von 0,26 %, ein Aether von 0,14 % aktivem Sauerstoff explodiert zwar noch nicht, wenn er mit Fett gemischt ist, erzeugt aber den bei Explosionen auftretenden stechenden Geruch und färbt das Fett dunkler. Eine Gewichtskonstanz ist in solchen Fällen nur selten zu erreichen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure hat Wolf Johannes Müller[1]) eine titrimetrische Methode angegeben, welche auf der Verwendung von Benzidinchlorhydrat als Fällungsmittel beruht. Müller hat diese Methode in Gemeinschaft mit Karl Dürkes[2]) kürzlich eingehender

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 1587.

2) Diese Zeitschrift **42**, 477 (1903).

beschrieben und gezeigt, dass sich dieselbe bei der Analyse verschiedener Sulfate vorteilhaft verwenden lässt.

Nach Müller muss das Benzidinsulfat in der Wärme gefällt werden, da Benzidinchlorhydrat mit in den Niederschlag übergeht, wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen wird. F. Raschig[1]) hat beobachtet, dass das Benzidinsulfat auch in der Kälte frei von Chlorhydrat abgeschieden wird, wenn man mit einer etwa 12 mal schwächeren Benzidinlösung arbeitet, als sie von Müller benutzt wird. Raschig schlägt daher vor, das Benzidinsulfat in der Kälte aus neutraler oder auch aus beliebig saurer Lösung zu fällen, den Niederschlag abzufiltrieren und mit wenig Wasser auszuwaschen. Das Benzidinsulfat wird sodann mit Wasser aufgeschlämmt und bei 50° C. unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Natronlauge titriert. Die verbrauchte Lauge entspricht alsdann dem Schwefelsäuregehalt des Benzidinsulfats.

Während die Schwefelsäure nach diesem Verfahren auch in sauer reagierenden Metallsalzen, wie Kupfervitriol und Eisenvitriol, bestimmt werden kann, versagt die Methode bei Eisenoxydsalzen, ebenso bei Lösungen von schwefliger Säure, welche mit Jodlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator titriert worden sind. Das Benzidinverfahren wird sich daher zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und Abbränden nur dann verwerten lassen, wenn es gelingt, das Eisenoxyd leicht und vollständig zu reduzieren, andernfalls müsste das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt und die Schwefelsäure in einem aliquoten Teil des Filtrats nach Müller oder nach Raschig bestimmt werden.

Die direkte Titration des Benzidinsulfats, wie sie von Raschig ausgeführt wird, hatte auch Wolf Müller[2]) anfänglich ins Auge gefasst. Derselbe verwirft jedoch dieses Verfahren, weil das Benzidinsulfat in Wasser nicht unlöslich ist, und die Resultate von der Menge des verwendeten Waschwassers abhängig sind.

In einer neueren Mitteilung weist Raschig[3]) die Einwendungen von Müller zurück und gibt eine genauere Beschreibung seines Verfahrens. Zur Herstellung der Benzidinlösung werden 40 *g* Benzidin mit 40 *cc* Wasser gut zusammengerieben; den Brei bringt man mit etwa $^3/_4$ *l* Wasser in einen Literkolben, fügt 50 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1903, S. 617; vom Verfasser eingesandt.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1903, S. 653.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1903, S. 818; vom Verfasser eingesandt.

schüttelt um. In kurzer Zeit löst sich alles zu einer braunen Flüssigkeit, die, wenn nötig, filtriert wird. Auf das Zwanzigfache verdünnt, ergibt sich das fertige Reagens, von welchem man 150 *cc* anwendet, um 0,1 *g* H_2SO_4 zu fällen.

Bei der Fällung selbst werden beide Lösungen einfach unter Umschwenken gemischt, wobei man zweckmäfsig die Sulfatlösung in die Benzidinlösung fliessen lässt. Das Abfiltrieren des Niederschlags muss unter allen Umständen mittels eines Saugfilters geschehen, da sonst zu viel Mutterlauge zurückbleibt. Zur Herrichtung des Filters legt man in einen Trichter von etwa 200 *cc* Fassungsraum eine Porzellanfilterplatte nach Witt mit oben 40 *mm*, unten 35 *mm* Durchmesser und bringt auf diese Platte zwei feuchte Papierfilter von 46 *mm* Durchmesser. Während man das Papier mit Hilfe der Saugpumpe sich glatt ansaugen lässt, drückt man ringsherum den vorstehenden Rand mit einem scharfkantigen Glasstab zu einem Wulst zusammen. Ein so vorbereitetes Filter hält den Niederschlag vollkommen zurück. Man spült die Reste des Niederschlags, welche an der Wand des Fällungsgefässes haften, mit einem Teil des klaren Filtrates nach und wäscht, sobald der letzte Tropfen Mutterlauge unter dem Niederschlag im Filter verschwunden ist, mit 5 bis 10 *cc* Wasser aus, welche Operation dann noch einmal wiederholt wird. Hierauf bringt man den Niederschlag samt Filter in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 125 *cc* Inhalt und 30 *mm* weiter Mündung, spült das noch anhaftende Benzidinsulfat mit Wasser nach und sorgt dafür dass schliesslich nicht mehr als 25 *cc* Wasser im Kolben sind. Jetzt setzt man einen Gummistopfen auf und schüttelt mindestens eine halbe Minute kräftig durch, bis sich Papier und Niederschlag vollständig zerteilt haben, und keine Brocken von Benzidinsulfat mehr vorhanden sind. Das Titrieren dieser Flüssigkeit verläuft zwar nicht so schnell wie bei klaren Lösungen, aber genügend rasch, wenn man auf etwa 50° C. erwärmt; zuletzt ist ohnehin bei allen Titrationen zum Sieden zu erhitzen, um den Einfluss des Kohlensäuregehalts der angewandten Flüssigkeiten auf das Phenolphtaleïn auszuschliessen.

Raschig teilt eine Reihe von Versuchen mit, bei welchen das abgeschiedene Benzidinsulfat mit wechselnden, stets steigenden Mengen von Wasser ausgewaschen wurde. Aus den Resultaten geht hervor, dass bei Niederschlagsmengen von 0,5 bis 1 *g* ein sinngemäfs vorgenommenes Auswaschen keine merklichen Fehler bedingt. Wurde das

Auswaschen ganz unterlassen, so wurden statt 40 *cc* 40,2 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge verbraucht. Bei dem Auswaschen mit 5, 10, 20 und 40 *cc* ergaben sich praktisch gleiche, richtige Werte. Die Anwendung grösserer Mengen von Waschwasser bedingt Verluste, aus welchen hervorgeht, dass 100 *cc* Wasser unter den geschilderten Umständen des Auswaschens etwa 8 *mg* Benzidinsulfat lösen.

Auch bei der Bestimmung kleinerer Schwefelsäuremengen fallen die Resultate genau aus, wenn man nach obiger Vorschrift filtriert und ein kleineres Filter von 10 *mm* Durchmesser und kleinere Mengen Waschwasser anwendet.

Die Abscheidung des Benzidinsulfats wird durch die Gegenwart organischer Substanzen verzögert, so dass es dann ratsam ist, zur Fällung von 0,1 *g* Schwefelsäure nicht 150 *cc*, sondern 300 *cc* Benzidinlösung anzuwenden und vor der Filtration einige Stunden stehen zu lassen. Auf alle Fälle muss das Filtrat mit Chlorbaryum geprüft werden. Eine weitere Fehlerquelle besteht darin, dass wesentliche Mengen von freier Säure, namentlich von Salzsäure, Benzidinsulfat lösen. Es ist daher zu empfehlen, die zu prüfenden Lösungen vor der Fällung möglichst zu neutralisieren. Der Hauptfehler der Methode, welcher einer allgemeinen Anwendung entgegensteht, ist, wie bereits erwähnt, dass sie bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen viel zu niedrige Resultate ergibt. Als bestes Reduktionsmittel des Eisenoxyds hat sich das Hydrazinchlorhydrat erwiesen. Dasselbe verzögert die Abscheidung des Benzidinsulfats nicht, ist aber von nachteiligem Einfluss, sobald es in grösserer Menge angewandt wird. Ist auf 1 Atom Eisen nicht mehr wie 1 Atom Schwefel vorhanden, so lässt sich die Schwefelsäure ohne wesentlichen Fehler bestimmen. In diesem Fall muss das Eisenoxyd nach Entfernung der überschüssigen Salpetersäure durch 5 Minuten langes Kochen mit einer Lösung, welche auf 2 Gewichtsteile vorhandenes Eisen nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gewichtsteile Hydrazinchlorhydrat enthält, reduziert werden. Ist das Atomverhältnis des Eisens zum Schwefel grösser wie 1 : 1, so würde der Fehler der Methode über — 0,5 Prozent steigen, weil man zu viel Hydrazin zur Reduktion verwenden müsste. Dagegen wird die Methode genauer, wenn das Atomverhältnis, Eisen zu Schwefel, kleiner wie 1 : 1 wird. Kiesabbrände werden sich daher auf diese Weise nicht mit Genauigkeit untersuchen lassen, wohl aber dürfte dies bei Schwefelkiesen, wo das Atomverhältnis 1 : 2 ist, der Fall sein.

Raschig schlägt zur Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen das folgende Verfahren vor. 0,8 *g* des fein gepulverten Kieses werden auf die übliche Weise in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Salpetersalzsäure aufgeschlossen. Man dampft in dem Kolben zur Trockne und löst den Rückstand unter 5 Minuten langem Kochen in 50 *cc* einer einprozentigen Lösung von Hydrazinchlorhydrat auf. Alsdann verdünnt man, ohne zu filtrieren, auf 250 *cc* und lässt 50 *cc* dieser Lösung in 400 *cc* von obiger Benzidinlösung einfliessen. Nach 5 Minuten wird der Niederschlag abfiltriert, mit höchstens 20 *cc* Wasser ausgewaschen und mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter gibt direkt den Schwefelgehalt des Kieses an.

W. J. Müller[1]) wendet sich nochmals gegen Raschig, indem er darauf hinweist, dass das Verfahren von Raschig, wie es sich jetzt aus der genaueren Beschreibung ergibt, durchaus nicht als eine Vereinfachung der von Müller vorgeschlagenen Methode bezeichnet werden kann. Den früher behaupteten Vorzug seiner Methode, die Möglichkeit der Fällung aus beliebig saurer Lösung, hat Raschig in seiner zweiten Veröffentlichung sehr eingeschränkt. In Betreff der Bestimmung des Schwefels in Kiesen verweist Müller auf seine bereits erwähnte Abhandlung[2]), wo die Entfernung des Eisens aus zu titrierenden Flüssigkeiten genau beschrieben ist.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Antimons benutzen O. Petriccioli und M. Reuter[3]) eine Abänderung der Methode von F. Kessler[4]), nach welcher das als Antimonchlorür vorhandene Antimon in salzsaurer Lösung mit Kaliumbichromat oder Permanganat titriert wird.

Die Verfasser verfahren hierbei folgendermafsen: 0,5 bis 1 *g* (bei geringem Antimongehalt bis 5 *g*) der fein gepulverten Substanz werden mit 50 *cc* heissem Wasser und 50 *cc* konzentrierter Salzsäure übergossen und auf etwa 70° C. erwärmt, bis alles Antimon in Lösung gegangen ist. Man filtriert nach Zusatz von etwas Weinsteinsäure, wäscht anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser, später mit reinem Wasser aus, verdünnt das Filtrat auf etwa $^3/_4$ *l* und fällt bei 60 bis 70° C. mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelantimon sammelt man auf einem Filter, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und spült dann den

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1903, S. 1017.
2) Diese Zeitschrift **42**, 477.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 1179.
4) Vergl. diese Zeitschrift **2**, 383 (1863).

Niederschlag mit heissem Wasser in das Fällungsgefäss zurück. Hierauf löst man das Sulfid in 50 *cc* starker Salzsäure und erwärmt, ohne zum Kochen zu erhitzen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, was daran zu erkennen ist, dass auf Zusatz von kaltem Wasser keine Rückbildung von Schwefelantimon mehr erfolgt.

In letzterem Falle verdünnt man so lange mit Wasser, bis eine Trübung entsteht, bringt dieselbe durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder in Lösung und titriert mit Kaliumpermanganat. Zu empfehlen ist die Verwendung einer Lösung, welche im Liter 5,27 *g* chemisch reines Kaliumpermanganat enthält; jeder Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht bei Anwendung von 1 *g* Substanz genau einem Prozent Antimon.

In dieser Weise lässt sich die Methode auf alle Antimonerze anwenden, welche das Antimon als Sulfid, als Trioxyd oder Oxysulfid enthalten. Ist dagegen das Antimon als Tetroxyd vorhanden, so muss das Erz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel aufgeschlossen werden. Man löst die Schmelze in heissem Wasser, filtriert und fällt aus dem Filtrate das Antimon durch Ansäuern mit Essigsäure. Nach dem Absitzen des Niederschlags dekantiert man durch ein Filter und bringt das Antimon wieder in Lösung, indem man den Niederschlag mit etwas heissem Wasser übergiesst, darin ein wenig Kaliumchlorat auflöst und dann unter lebhaftem Umschwenken konzentrierte Salzsäure hinzugibt. Hält man diese Reihenfolge der Reagenzien ein, so wird man stets einen rein gelben Schwefel erhalten. Die sich ergebende Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff gefällt und wie oben weiter behandelt.

In derselben Weise kann man auch bei der Analyse von Produkten der Sublimation und von Schlacken verfahren.

H. Nissenson und Ph. Siedler[1]) wenden zur titrimetrischen Bestimmung des Antimons im Hartblei die von St. Györy[2]) vorgeschlagene Methode an. Derselbe titriert das in salzsaurer Lösung als Chlorür vorliegende Antimon mit Kaliumbromatlösung, indem er als Indikator Methylorange anwendet, das durch den geringsten Überschuss von Kaliumbromat zerstört wird. Die Verfasser haben sich überzeugt, dass diese Titriermethode ausserordentlich gute

[1]) Chemiker-Zeitung **27**, 749.

[2]) Diese Zeitschrift **32**, 415 (1893).

Resultate liefert. Zu beachten ist nur, was zwar von Györy befolgt, aber nicht besonders hervorgehoben wird, dass die Konzentration der Lösung insofern von Bedeutung ist, als bei zu grosser Verdünnung die Entfärbung des Methylorange erst nach einiger Zeit erfolgt.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung des Antimons im Hartblei verfahren die Verfasser in folgender Weise: Etwa 1 *g* des zu untersuchenden Hartbleis wird, möglichst fein pulverisiert, mit 20 *cc* einer gesättigten Lösung von Brom in konzentrierter Salzsäure unter öfterem Umschütteln gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen oder nur ein geringer weisser Rückstand geblieben ist. Es empfiehlt sich, hier nur gelinde zu erwärmen und erst, wenn die Lösung erreicht ist, so lange zu kochen, bis die entweichenden Dämpfe höchstens noch schwach gelblich gefärbt sind. Man lässt nun etwas erkalten und fügt zur vollständigen Reduktion des Antimons unter Umschütteln Natriumsulfit in 2 bis 3 Portionen hinzu; es genügen zu diesem Zwecke 2 bis 3 Kristalle von Erbsengrösse. Man kocht abermals 5 Minuten, bis alles Schwefeldioxyd vertrieben ist, setzt 20 *cc* verdünnte Salzsäure hinzu, kocht nochmals auf und titriert die heisse Lösung mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumbromatlösung. Zu deren Darstellung wurde reinstes Kaliumbromat noch wiederholt umkristallisiert, zunächst bei 100° C. und dann im Exsikkator getrocknet; von dieser reinen Substanz wurden sodann 2,7852 *g* zu 1 *l* gelöst.

Bei richtiger Arbeitsweise bleibt alles Bleibromid bis gegen Ende der Titration in Lösung. Es hat sich überdies gezeigt, dass die Ausführung der Titration in der Hitze und in der Kälte zu gleichen Resultaten führt, und dass demnach die Auscheidung von Bleibromid ohne Einfluss ist. Das Titrieren in heisser Lösung hat jedoch den Vorzug, dass die Entfärbung des Indikators rascher vor sich geht und augenfälliger ist.

Methylorange ist überhaupt als Indikator weniger geeignet, weil die zur Titration kommenden Lösungen nicht farblos, sondern bräunlich gelb gefärbt sind. Als vorteilhafter hat sich die Verwendung von Indigo erwiesen. Der Indigo (in schwefelsaurer Lösung) hat nicht nur den Vorzug, dass der Farbenumschlag ein ausserordentlich scharfer ist, sondern auch, dass die dabei auftretenden Farben sehr stark gegen einander abstechen. Die ursprünglich blaue Färbung der Lösung geht während der Titration in Blaugrün, in Grüngelb und durch den letzten Tropfen in ein schwaches Gelb mit einem Stich ins Rötliche über.

Setzt man den Indikator von Anfang an der Lösung zu, so verschwindet zuweilen die Farbe, ohne den beschriebenen Umschlag zu geben, in welchem Falle dann nochmals 3 Tropfen Indigolösung hinzuzufügen sind. Bei der ersten Tritration einer unbekannten Substanz muss man in dieser Weise verfahren, setzt aber bei der zweiten Titration den Indikator erst zu, wenn man den Endpunkt der Titration beinahe erreicht hat. Vergleiche zwischen den beiden Indikatoren haben keinerlei Differenzen der Resultate ergeben.

Die nach dieser Methode erhaltenen, unter einander sehr gut übereinstimmenden Resultate zeigten eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung mit den auf elektrolytischem Wege gefundenen Werten. Auch Versuche mit reinem Brechweinstein, der einmal direkt nach der Györy'schen Methode und ein zweites Mal heiss mit Bromsalzsäure zur Titration vorbereitet wurde, stimmten durchaus überein. Ferner wurde ein Handelsantimon einmal nach obiger Methode in Lösung gebracht und das andere Mal mit Bromsalzsäure in der Kälte unter Zusatz theoretischer Mengen von Weinsteinsäure und Kaliumhydroxyd gelöst. Da sich auch hierbei keinerlei Differenzen ergaben, ist durch die vorstehenden Versuche bewiesen, dass bei der beschriebenen Methode keine Antimonverluste durch Verflüchtigung stattfinden.

Die im Hartblei vorhandenen geringen Mengen von Kupfer können die Genauigkeit der Titration ebensowenig beeinträchtigen wie die minimalen Mengen von Eisen. Das vorhandene Arsen, welches störend wirken könnte, wird schon bei der Lösung der Legierung in Bromsalzsäure als Bromür verflüchtigt. Es liegt hier also eine Methode zur Antimonbestimmung im Hartblei vor, welche alle bisherigen Methoden an Geschwindigkeit übertrifft, ohne dabei im geringsten an Genauigkeit zu verlieren.

Die Verfasser haben auch versucht, den Antimongehalt zusammengesetzter Antimonerze nach dieser Methode zu ermitteln, sind aber auf Schwierigkeiten gestossen, indem die Resultate etwas zu hoch ausfielen. Es empfiehlt sich, um genaue Resultate zu erreichen, das Erz mit konzentrierter Schwefelsäure aufzuschliessen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird in heisser, konzentrierter Salzsäure gelöst und ohne weiteres mit Kaliumbromat titriert. Der in der Lösung schwimmende Schwefel und eventuell ungelöste Sulfide beeinträchtigen die Titration nicht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis des Harnstoffs und gewisser anderer Stickstoffverbindungen bedient sich H. J. H. Fenton[1]) eines Methylfurfurolderivates, welches er mit verschiedenen anderen in Gemeinschaft mit Gostling[2]) besprochen hat. Dieses Derivat, von der Formel $C_{11}H_8O_4$, besitzt eine noch nicht sicher bestimmte Konstitution. (Der Verfasser hält es entweder für das Methylfuril $C_4H_3O.CO.CO.C_4H_2O.CH_3$ oder den Keton-Aldehyd $CHO.C_4H_2O.CO.C_4H_2O.CH_3$).

Mengt man eine geringe Menge dieser Substanz mit Harnstoff und fügt, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, eine Spur Phosphoroxychlorid, Azetylchlorid oder wasserfreie Salzsäure hinzu, so wird eine prachtvolle blaue Färbung erhalten. Dieselbe tritt noch sehr deutlich mit 0,1 *mg* Harnstoff ein, selbst 0,01 *mg* lassen sich bei exakter Ausführung der Reaktion nachweisen.

Die Färbung wird durch eine farblose Base bewirkt, deren Salze gefärbt sind; in wässeriger Lösung ist die Färbung abhängig von der Natur und Konzentration der Säure.

Die Blaufärbung ist charakteristisch für Harnstoff und solche monosubstituierte Harnstoffe, deren Substituent ein Alkyl-Radikal oder eine Gruppe ähnlichen Charakters ist. Harnstoffe, durch Säureradikale substituiert, liefern die Reaktion nicht. Urethan gibt eine ähnliche Färbung, dieselbe ist aber im durchfallenden Lichte rot.

Mit primären Aminen in essigsaurer Lösung liefert das Methylfurfurolderivat ohne jedes Kondensationsmittel schöne grüne Färbungen. Diese scheinen nur mit den obigen Aminen erhalten zu werden.

Farbenreaktionen von Chloroform, Bromoform und Jodoform gibt R. Dupuy[3]) an. Diese entstehen mit Phenolen bei Gegenwart von festem Kali, indem sich wahrscheinlich Farbstoffe der Auringruppe bilden. So erhält man mit Phenol eine gelbe, mit Resorzin eine hellrote und mit Naphtol eine blaue Färbung.

---

[1]) Chem. News **87**, 18.

[2]) Transact. of the chemical Society **77**, 423 u. **81**, 807.

[3]) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux 1903, S. 140; durch Chem. News **88**, 37.

Verwendet man Thymol und behandelt das erste Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure, so entstehen neue Farbstoffe, welche charakteristische Absorptionsspektren zeigen. Man kann hierbei auf folgende Weise verfahren: In ein Reagensglas gibt man einen halben Kubikzentimeter einer 5 prozentigen, alkoholischen Thymollösung, einen Tropfen Chloroform und ein Stückchen Kali, erhitzt zum Sieden und erhält darin ungefähr eine halbe Minute. Es entsteht alsdann eine gelbe Färbung mit einem Stich ins Rötliche, je nach der angewandten Menge Chloroform. Gibt man nun sehr vorsichtig einen Kubikzentimeter Schwefelsäure zu und erhitzt wieder zum Kochen, so tritt eine intensiv violette Farbe auf. Diese violette Flüssigkeit, mit Essigsäure verdünnt, liefert ein Absorptionsspektrum, ähnlich dem des Oxyhämoglobins, welches durch zwei Absorptionslinien charakterisiert ist.

Giesst man einige Tropfen der violetten Lösung in Wasser, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche im Spektrum ein Absorptionsband zwischen der D-Linie und Rot zeigt.

Wie ersichtlich ist diese Reaktion verschieden von der von Vitali[1]) angegebenen, welcher Chloroformdämpfe in ein Gemisch von Thymol und Aetzkali leitet, wobei eine violette Färbung entsteht.

Auch bei Abwesenheit von Chloroform entsteht mitunter mit Thymol und Kali eine schwach bläuliche Färbung, welche jedoch keine Spektralreaktion gibt. Schwefelsäure ist überhaupt nur dann hinzuzufügen, wenn zuerst eine Gelbfärbung aufgetreten ist. Ist diese nicht vorhanden, so ist auch eine weitere Prüfung nicht nötig.

Die eben beschriebene Reaktion tritt eben so leicht mit Bromoform, etwas schwieriger mit Jodoform ein.

Für die Isolierung des Morphins hat F. Wirthle[2]) das von Kippenberger[3]) empfohlene Verfahren angewandt.

Man extrahiert die Alkaloide enthaltende Flüssigkeit zunächst in saurer dann in alkalischer Lösung mit Chloroform. In der alkalischen Lösung bindet man das Aetzalkali durch Zusatz von Alkalibikarbonat an Kohlensäure und schüttelt dann mit einem Chloroform aus, welches 10 % Alkohol enthält. Wirthle konnte hierbei häufig nur einen Theil des vorhandenen Morphins gewinnen; anscheinend genügte nicht

---

1) Gazetta Chimica Italiana 1877, S. 489; vergl. diese Zeitschrift **21**, 616.

2) Chemiker-Zeitung **25**, 291.

3) Diese Zeitschrift **39**, 313.

immer die Menge des zugefügten Bikarbonats.[1]) Der Verfasser empfiehlt deshalb, die mit Chloroform extrahierte alkalische Lösung erst schwach salzsauer und dann mit Ammoniak alkalisch zu machen. Für circa 20 *mg* salzsaures Morphin genügten dann 5—6 Ausschüttelungen mit der Alkohol-Chloroformmischung. Bei Anwendung von 0,1 *g* des Salzes waren 9 Ausschüttelungen erforderlich.

Mit dem von Marquis[2]) zur Extraktion empfohlenen Essigäther erhielt der Verfasser keine richtigen Resultate. Dagegen ist die von Marquis empfohlene Mischung von 3 *cc* konzentrierter Schwefelsäure mit 2 Tropfen Formalin ein äusserst scharfes Reagens auf Morphin. Die Reaktion — schöne Violettfärbung — tritt noch ein mit Bruchteilen eines $^1/_{10}$ *mg* Morphin. Sie gestattet eine scharfe Prüfung, ob eine Flüssigkeit vollständig extrahiert ist.

Mit der Pellagri'schen Reaktion[3]) gelang der Nachweis nur, wenn einige Zehntel-Milligramme Morphin vorhanden waren. Hierbei tritt beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltiger Salzsäure Rotfärbung ein; neutralisiert man andererseits die das Morphin enthaltende Lösung mit Bikarbonat und fügt Aether und eine Spur Jod hinzu, so tritt eine Grün- und Violettfärbung ein.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandteile.

Zur Bestimmung des Glyzerins lässt A. Buisine auf dasselbe ein Gemenge von Ätzkali und Kalikalk bei hohen Temperaturen einwirken. In einer vorhergehenden Abhandlung[4]) hat der Verfasser gezeigt, dass beim Erhitzen auf 250° Kaliumazetat, Kaliumformiat und Wasserstoff entsteht. Bei 280° werden Kaliumazetat, Kaliumoxalat und Wasserstoff erhalten. Bei 320° sind die Reaktionsprodukte Kaliumazetat, Kaliumkarbonat und Wasserstoff.

Der Verfasser findet nun[5]), dass bei 350° auch das Kaliumazetat noch weiter in Kaliumkarbonat und Methan zersetzt wird. Bei 350°

[1]) Kippenberger hat angegeben, vor der Ausschüttelung mit Alkohol-Chloroform die Flüssigkeit mit Kochsalz zu sättigen. Wirthle scheint hierauf keine Rücksicht genommen zu haben. P. D. u. A. O.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 460.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 373.

[4]) Comptes rendus **136**, 1082.

[5]) Comptes rendus **136**, 1204.

findet die Einwirkung des oben angegebenen Gemenges auf Glyzerin im Sinne folgender Gleichung statt:

$$C_3H_8O_3 + 4\,KOH = 2\,K_2CO_3 + 6\,H + CH_4 + H_2O.$$

1 *g* Glyzerin liefert 725 *cc* Wasserstoff und 242 *cc* Methan, also im ganzen 967 *cc* Gasgemenge, gemessen bei 0° und 760 *mm* Druck.

Diese Reaktion lässt sich gut zur Bestimmung des Glyzerins verwenden.

0,2—0,5 *g* Glyzerin mischt man zu diesem Behuf mit 4—5 *g* pulverisiertem Ätzkali und 15—20 *g* Kalikalk, erhitzt das Gemenge im Quecksilberbade auf 350° und fängt die Gase unter Anwendung eines geeigneten Apparates auf. Eine Umrechnung lässt die vorhandene Menge Glyzerin finden, da 967 *cc*, bei 0° und 760 *mm* Druck, 1 *g* Glyzerin entsprechen.

Die Methode ist leicht ausführbar und liefert übereinstimmende Resultate mit dem Triazetin-Verfahren.

Die Bestimmung und organische Analyse sehr kleiner Mengen Glyzerin hat M. Nicloux[1]) eingehend ausgearbeitet.

Die Methode beruht, wie schon früher[2]) kurz angegeben ist, auf der Oxydation des Glyzerins mittelst Kaliumbichromats und Schwefelsäure und wird auf folgende Weise ausgeführt:

In einem Reagensglas mischt man 5 *cc* der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem grossen Überschuss (5 bis 7 *cc*) konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich die Lösung stark erhitzt, und lässt aus einer Bürette nach und nach eine Kaliumbichromatlösung hinzufliessen, welche 19 *g* $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthält, indem man nach jedem Zusatz bis eben zum Sieden erhitzt. Die Oxydation ist beendet, sobald die Farbe von Grünblau in Grüngelb umschlägt. Lösungen, die mehr als 1 g Glyzerin im Liter enthalten, sind entsprechend zu verdünnen, während solche, welche weniger als $^1/_2$ *g* im Liter enthalten, mit einer halb so starken Bichromatlösung, d. h. also 9,5 *g* pro 1000 *cc*, zu titrieren sind.

Der Endpunkt ist scharf, doch empfiehlt der Verfasser, zur grösseren Sicherheit zwei Parallelversuche folgendermafsen anzustellen: Zu 5 *cc* der zu prüfenden Flüssigkeit gibt man im einen Falle $^1/_{10}$ *cc* weniger Kaliumbichromatlösung, als bei der Vorbestimmung festgestellt wurde, im andern Falle dagegen genau die abgelesene Menge der Bichromat-

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **29**, 245.

2) Diese Zeitschrift **42**, 454.

lösung und erhitzt nach Zusatz der Schwefelsäure zum Sieden. War der Endpunkt richtig erreicht, so muss bei dem ersten Versuche die Farbe blaugrün, bei dem zweiten gelbgrün erscheinen, widrigenfalls die Versuche mit mehr, respektive weniger Bichromatlösung zu wiederholen wären.

Der der Methode anhaftende relative Fehler beträgt ungefähr 5—2,5 $^0/_0$, jedenfalls nicht über 10 $^0/_0$; der absolute Fehler berechnet sich auf $^1/_{20}$ *mg* bei einem Gehalt von 1 und $^1/_2$ *g* Glyzerin im Liter, und auf $^1/_{40}$ *mg* bei einem Gehalt von weniger als $^1/_2$ *g* pro Liter.

Auch Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure lassen sich nach dieser Methode bestimmen.

Mit der eben beschriebenen Bestimmung lässt sich die organische Analyse des Glyzerins verbinden, indem man die bei der Oxydation entwickelte Kohlensäure bestimmt. Hierzu giebt der Verfasser folgende Arbeitsweise an:

Ein unten zugeschmolzenes Rohr von 75 *cm* Länge und 2,5 *cm* Durchmesser, dessen oberer Rand verbreitert und abgeschliffen ist und mit einer ebenfalls geschliffenen Glasplatte hermetisch verschlossen werden kann, besitzt an seinem oberen Teile einen seitlichen Tubulus, durch den das Rohr mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Gummischlauches mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

In dieses Rohr gibt man konzentrierte Schwefelsäure, ungefähr das Doppelte des Volums der Glyzerinlösung, und in einem Röhrchen vorsichtig die Glyzerinlösung und die durch einen Vorversuch ermittelte, für die vollständige Oxydation des Glyzerins ausreichende Menge Kaliumbichromat. Man evakuiert an der Wasserstrahlpumpe, schliesst durch den Quetschhahn ab und mischt durch Neigen des Rohres Glyzerinlösung, Bichromat und Schwefelsäure. Die Reaktion unterstützt man durch Eintauchen in ein bis 140 ^{0} erhitztes Ölbad. Nun saugt man das Gas mittels der Quecksilberluftpumpe in einen graduierten Zylinder und bestimmt die Kohlensäure aus der Differenz der vor und nach der Absorption durch Ätzkali abgelesenen Gasmengen.

Nach der Gleichung

$$C_3H_8O_3 + O_7 = 3\,CO_2 + 4\,H_2O$$

liefern 92 *g* Glyzerin 132 *g* Kohlensäure.

Die angeführten Beleganalysen zeigen sehr gute Resultate.

Eine Bestimmungsmethode des Glyzerins im Blut gibt gleichfalls M. Nicloux[1]) an. Sie beruht darauf, dass das Glyzerin durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum übergetrieben und dann mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bestimmt werden kann. Während bei den bisher gebräuchlichen Methoden überhitzter Wasserdampf angewandt wurde, ist nach diesem Verfahren nur eine Temperatur von 100° erforderlich, wodurch eine eventuelle Zersetzung gewisser organischer Substanzen ausgeschlossen ist.

Die Ausführung geschieht auf folgende Weise:

Durch kochendes, mit Essigsäure schwach angesäuertes Wasser werden die albuminoiden Substanzen des Blutes ausgefällt. Auf 1 *cc* Blut wendet man 10 *cc* Wasser und 0,25 *cc* 1 prozentiger Essigsäure an. Man filtriert und dampft das klare, farblose oder kaum gefärbte Filtrat, welches das Glyzerin enthält, im Vakuum unter Benutzung einer Quecksilberluftpumpe in einem kleinen Kolben zur Trockne. Den Rückstand unterwirft man im kochenden Wasserbade der Destillation im Dampfstrom, ebenfalls im Vakuum, konzentriert das Destillat und bestimmt darin das Glyzerin durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure[2]). Angeführte Beleganalysen geben genügende Resultate. Bei Anwendung von 10 *cc* Blut ist die Differenz im Mittel ungefähr 5 %, ein Fehler, der bereits der erwähnten Bestimmungsmethode des Glyzerins anhaftet.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Lakritzen. Die Wertbestimmung von Succus liquiritae führt Py[3]) in folgender Weise aus:

1. Wasserbestimmung. 10 *g* der gepulverten Droge trocknet man 7 Stunden lang bei 100°.

2. Aschenbestimmung: den unter 1 gewonnenen Succus verascht man und bestimmt den in Säure löslichen und unlöslichen Anteil der Asche.

---

[1]) Comptes rendus **136**, 559.

[2]) Siehe diesen Artikel weiter oben.

[3]) Pharm. Zentralhalle **88**, 383.

3. Alkohollösliches Extrakt: man erweicht 2 *g* Succus mit 30 *cc* Wasser auf dem Dampfbade und versetzt nach dem Erkalten mit etwa 150 *cc* Alkohol von 95 %; man lässt 12 Stunden absetzen, filtriert, wäscht das Filter mit Alkohol von 75 % nach und wägt den nach dem Eindampfen des Filtrates hinterbleibenden Rückstand.

4. Ammoniakglykyrrhizin: das unter 3 erhaltene Extrakt löst man in warmem Wasser, fällt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1:10), wäscht den Niederschlag anfangs mit schwefelsäurehaltigem, später mit reinem Wasser aus, löst auf dem Filter in Ammoniak und wäscht so lange mit ammonhaltigem Wasser nach, bis das Waschwasser farblos abläuft; man dampft ein und wägt den Rückstand, welcher das Ammoniakglykyrrhizin der französischen Pharmakopoee darstellt.

5. Bestimmung der sonstigen organischen Bestandteile: man zieht das Gewicht des Wassers, des alkoholischen Extraktes und der Asche vom Gewichte des Succus ab.

Ausserdem empfiehlt der Verfasser, noch folgende Bestimmungen auszuführen:

1. Stickstoff: man führt die Bestimmung nach der Methode von Kjeldahl unter Anwendung von 1 *g* der Droge aus.

2. Gelatine: den oben unter 3 erhaltenen, in Weingeist unlöslichen Rückstand nimmt man mit Wasser auf und prüft auf Gelatine in bekannter Weise.

3. Gummi: den oben unter 3 erhaltenen alkoholischen Auszug behandelt man mit 3 Tropfen Kupfersulfatlösung von 10 % und 10 *cc* Kalilauge von 45° Baumé, ein feiner weisser Niederschlag deutet auf Gummi.

4. Mikroskopische Untersuchung auf verschiedene Stärkesorten.

Calvin O. Kinzey[1]) hat in Amerika eine häufigere Verfälschung des käuflichen Lakritzenpulvers mit Stärke, Erbsenmehl, Zucker und anderem beobachtet; zur Wertbestimmung der Droge empfiehlt er namentlich die Ermittelung des Glykyrrhizins.

Den Wassergehalt ermittelt man nach dem Verfasser durch Trocknen von 1 *g* Succus liquiritiae bei 100—110° im Luftbade; den Aschengehalt in bekannter Weise. Den unlöslichen Rückstand bestimmt man, indem man 1 *g* der Substanz mit 25 *g* des Lösungsmittels eine Stunde hindurch gut durcharbeitet, dann 12 Stunden stehen lässt; die über-

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **39**, 89.

stehende Flüssigkeit gibt man alsdann durch ein gewogenes Filter, mischt den Rückstand nochmals mit 5 *cc* des Lösungsmittels, lässt wieder absitzen, giesst ab, spült den Rückstand auf das Filter und wäscht ihn so lange, bis das Waschwasser farblos abläuft, schliesslich trocknet man bei 100—110° und wägt. Als Lösungsmittel empfiehlt der Verfasser eine Mischung von Ammoniak 40 *cc* und Weingeist 240 *cc*, welche man mit Wasser auf 1000 *cc* bringt. Zur Bestimmung des Glykyrrhizins säuert man die oben bei der Bestimmung des unlöslichen Anteiles erhaltene klare Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, wobei sich eine dunkelbraune Masse ausscheidet, welche man auf einem gewogenen Filter sammelt, mit Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion wäscht und im Luftbade bei 105° trocknet. Die vom Verfasser bei seinen Versuchen erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle geordnet.

Succus liquiritiae	Feuchtigkeit %	Asche %	Unlösliche Stoffe %	Glykyrrhizin %
Spanischer	5,00 bis 7,08	3,70 bis 6,56	20,35 bis 36,52	5,28 bis 10,75
Griechischer	5,78 bis 9,19	4,67 bis 8,18	5,95 bis 22,06	8,90 bis 27,78
Amerikanischer	5,62	6.79	12,27	7,63

C. Glücksmann[1]) betont in einer Abhandlung die Notwendigkeit der Ausarbeitung einer brauchbaren Methode der Glykyrrhizinbestimmung, die für die Wertbestimmung von Radix und Succus liquiritiae unerlässlich ist. Die österreichische Pharmakopoee sagt vom Succus liquiritiae: 100 Teile der Handelsware mit Wasser, welches 50° Wärme nicht übersteigt, erschöpft, dürfen nicht mehr als 25 Teile ungelöst zurücklassen[2]) und nicht verfälscht sein mit Stärkemehl oder Dextrin, was durch mikroskopische Untersuchung leicht zu erkennen ist. Der Verfasser bemerkt zu dieser Prüfungsvorschrift, dass dieselbe kaum auszuführen ist, weil die bei der Bereitung des Präparates zum Teil verkleisterte Stärke die Poren des Filters bald verstopft, so dass ein Filtrieren der Lösung und ein Auswaschen des unlöslichen Rückstandes kaum möglich ist. Glücksmann schlägt deshalb vor, diese Frage indirekt zu beantworten und den wasserlöslichen Anteil zu bestimmen,

[1]) Zeitschrift d. allgem. österreichischen Apothekervereins **58**, 342.

[2]) Das D. A. B. IV stellt dieselbe Forderung. H. M.

unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Droge erfährt man dann leicht den in Wasser unlöslichen Anteil. Dementsprechend verfährt man nach dem Verfasser in folgender Weise: 10 *g* grob gestossenen Succus liquiritiae übergiesst man in einem Becherglase mit etwa 50 *cc* warmem Wasser von 50° und lässt das Gemisch unter häufigem Umrühren stehen, bis der Succus zerfallen ist; alsdann giesst man die klare Flüssigkeit soweit als möglich in ein Kölbchen von 200 *cc* Inhalt ab, den Rückstand übergiesst man wiederum mit 50 *cc* Wasser und verfährt wie angegeben, diese Operation wiederholt man dann ein drittes Mal, wobei man einen kaum noch gefärbten Auszug erhält, welchen man samt dem Rückstand in das Kölbchen bringt und mit Wasser bis zur Marke auffüllt; nach dem Umschütteln lässt man 24 Stunden absetzen und misst von der geklärten Flüssigkeit 50 *cc* ab, welche man filtriert, was jetzt ohne Schwierigkeit geschehen kann, eindampft und bei 100° trocknet.

B. Hafner[1]) berichtet auf Veranlassung von C. Glücksmann in einer sehr umfassenden Abhandlung über die Bestimmung des Glykyrrhizins im Succus liquiritiae, ich kann hier auf die ausführliche kritische Besprechung der bisher üblichen Methoden der Glykyrrhizinbestimmung nicht näher eingehen, sondern muss mich damit begnügen, die vom Verfasser bei seinen Versuchen erhaltenen Resultate mitzuteilen.

1. Die bisher üblichen Methoden zur Bestimmung des Glykyrrhizingehaltes im Succus liquiritiae geben deshalb kein zuverlässiges Resultat, weil der Succus wahrscheinlich nicht vollständig aufgeschlossen wird, weil ferner die zur Wägung gebrachte Glykyrrhizinsäure nicht den hinreichenden Reinheitsgrad besitzt, und weil endlich die zum Auswaschen der gefällten Glykyrrhizinsäure notwendige Wassermenge wegen der Löslichkeit der Glykyrrhizinsäure in Wasser Verluste zur Folge hatte.

2. Den Glykyrrhizingehalt der Droge bestimmt man wie folgt: 10 *g* der grob gepulverten Substanz übergiesst man in einem trocknen Kolben mit etwa 200 *cc* Alkohol von 95%, dem man 25 *cc* Normalschwefelsäure zusetzt, und lässt einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen; schwaches Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade beschleunigt die Extraktion wesentlich. Man filtriert von dem unlöslichen Rückstand ab und wäscht so lange mit starkem Alkohol nach, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft. Das Filtrat mischt man

[1]) Zeitschrift d. allgem. österreichischen Apothekervereins 58, 542.

darauf mit etwa 100 *cc* Wasser, fügt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und dampft die Flüssigkeit bis zum völligen Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade ein. Den Verdampfungsrückstand ergänzt man nötigenfalls mit Wasser auf etwa 100 *cc* und filtriert, wenn die Lösung nicht klar sein sollte, nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Ammoniak. Man säuert nun die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei sich bei genügendem Schwefelsäurezusatz die ganze Glykyrrhizinsäure abscheidet; nach einstündigem Absitzen sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit stark verdünnter Schwefelsäure (2—3 %) so lange aus, bis das Waschwasser farblos abläuft, trocknet das gut abgetropfte Filter bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure so weit als möglich und erschöpft in einem Becherglase mit Azeton in der Wärme; die Behandlung mit Azeton wiederholt man so oft, bis dieses farblos abläuft. Die vereinigten Azetonauszüge versetzt man nun in einem hohen Becherglase mit in Wasser aufgeschlämmtem, überschüssigem Baryumkarbonat und verjagt das Azeton durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Auf den Rückstand giesst man unter Umrühren allmählich etwa 200 *cc* heisses Wasser und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis sich der unlösliche Rückstand abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit geklärt hat. Die Lösung des glykyrrhizinsauren Baryums giesst man nach dem Erkalten in einen Kolben von 500 *cc* Inhalt in der Weise ab, dass der Rückstand möglichst im Becherglase bleibt, erschöpft diesen noch zweimal mit heissem Wasser und füllt schliesslich zur Marke auf. 100 *cc* (= 2 *g* Succus) der nötigenfalls filtrierten Flüssigkeit dampft man ein und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation des gewogenen Baryumsalzes mit 0,8153 erhält man das Gewicht der reinen Glykyrrhizinsäure, mit 0,8308 das Gewicht des primären glykyrrhizinsauren Ammons.

3. Zur Prüfung des gewogenen Baryumsalzes auf Reinheit raucht man es mit Schwefelsäure ab; durch Multiplikation des gewogenen Baryumsulfates mit 0,5882 erfährt man das Gewicht des Baryums, reines glykyrrhizinsaures Baryum enthält 18,76 % Baryum. Verunreinigungen verringern immer den theoretisch berechneten Baryumgehalt.

Berzelius[1]) hat zuerst vorgeschlagen, das Glykyrrhizin aus seiner wässerigen Lösung mit Schwefelsäure zu fällen, er hielt diesen Nieder-

[1]) Poggendorff, Annalen d. Physik u. Chemie **10**, 1827, S. 243.



schlag für schwefelsaures Glykyrrhizin; Hafner führt nun in der oben besprochenen Abhandlung aus, dass diese Ansicht von Berzelius auf einem Irrtum beruhe, da sich die Verbindung von Schwefelsäure und Glykyrrhizin schon durch Wasser zerlegen lasse. Hierzu bemerkt A. Gawolowski[1]), dass sehr wohl eine Glykyrrhizinschwefelsäure, analog der Glyzerinschwefelsäure, möglich sei. Die Glykyrrhizinschwefelsäure wird zwar durch Wasser in ihre Komponenten, andererseits aber auch durch Alkalikarbonat in Alkalisulfat, freie Glykyrrhizinsäure und Kohlensäure zerlegt. Gawalowski glaubt nun, dass man die Glykyrrhizinschwefelsäure mittels überschüssigen Alkalikarbonats titrieren könne, sobald man imstande wäre, diese Säure ohne Spaltung zu reinigen; er hat Versuche, die Aufschluss hierüber geben, begonnen.

Im Anschluss an seine früheren Versuche hat B. Hafner[2]) weitere Untersuchungen angestellt, um die Brauchbarkeit der oben besprochenen Methode der Glykyrrhizinbestimmung zu prüfen. Aus den Versuchen geht hervor, dass man unter Anwendung des alkoholischen Schwefelsäure-Aufschlusses und bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen unter einander recht gut stimmende Resultate erhält; die Methode entspricht deshalb wohl allen an technische Analysen zu stellenden Anforderungen. Dagegen gelang es dem Verfasser nicht, in Wasser gelöste Glykyrrhizinsäure, die in bekannter Weise durch Schwefelsäure ausgefällt und in das Baryumsalz übergeführt wurde, quantitativ zurück zu gewinnen, was wohl daher rührt, dass die so erhaltene Glykyrrhizinsäure nicht vollkommen rein war. Der Verfasser hat auch die Frage zu beantworten versucht, ob dem Succus liquiritiae durch ammoniakhaltiges Wasser die Glykyrrhizinsäure vollständig entzogen werden könne, die diesbezüglichen Versuche ergeben, dass ammoniakalisches Wasser stets weniger Glykyrrhizinsäure in Lösung bringt als alkoholische Schwefelsäure. Durch den ammoniakalischen Aufschluss gelangen die verunreinigenden Harze und Bitterstoffe in Lösung und auch zur Wägung, wenn die so erhaltene Glykyrrhizinsäure nicht gereinigt wird, was dann aber auch wieder Verluste an dieser Säure mit sich bringt. Der Verfasser hat bei der Untersuchung von Handelspräparaten auch solche gefunden, die überhaupt kein Glykyrrhizin enthielten, also auch wahrscheinlich gar nicht aus Radix liquiritiae dargestellt waren.

---

1) Zeitschrift d. allgem. österreichischen Apotheker-Vereins **53**, 673.

2) Daselbst **54**, 731.

In einer weiteren Abhandlung fasst B. Hafner[1]) die Anforderungen, die an einen guten Succus liquiritiae zu stellen sind, in folgender Weise zusammen.

1. Physikalische Eigenschaften: Glänzende, bräunlich-schwarz gefärbte Stücke oder Stangen von angenehmem, stark eigenartig süssem, keineswegs brenzlichem Geschmacke, die frei von Schimmelbildung sein müssen.

2. Wassergehalt: Höchstens 18 %. Man trocknet 2—3 *g* der grob gepulverten Droge bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

3. Aschengehalt (auf wasserfreie Substanz bezogen) 5 bis 8 %. Die Probe von Versuch 2 ist zuerst vorsichtig zu verkohlen und bis zur Gewichtskonstanz zu glühen.

4. Verunreinigungen: a) Schwermetalle, namentlich Kupfer, Blei und Zink. Die Asche von Versuch 3, welche alkalisch reagieren muss, erwärmt man mit etwa 5 *cc* verdünnter Salzsäure, filtriert und versetzt mit überschüssiger Kaliumazetatlösung. Auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser darf die Flüssigkeit keine Veränderung zeigen.

5. Wasserlösliche und wasserunlösliche Substanzen: Grenze für die wasserunlöslichen Substanzen 25 %, die Bestimmung der in Wasser unlöslichen Substanzen führt man am besten auf indirektem Wege nach dem von Glücksmann angegebenen Verfahren Seite 128 aus.

6. Verunreinigungen: b) Prüfung auf in Wasser unlösliche Stoffe wie Mehl, Stärke u. s. w.; den bei Versuch 5 erhaltenen Rückstand untersucht man mikroskopisch in bekannter Weise.

7. Verunreinigungen: c) Prüfung auf alkoholunlösliche fremde Stoffe wie Dextrin, Gummi, Gelatine. Grenze: Maximum 30 % der alkoholunlöslichen Substanz des Succus. Man dampft 20 *cc* des Aufschlusses von 5 (= 1 *g* Succus) auf 10 *cc* ein und mischt mit 40 *cc* Weingeist von 90 %. Den bräunlichen. mit Weingeist ausgewaschenen Niederschlag trocknet man bei 100°, sein Gewicht soll nicht mehr wie 0,3 *g* betragen.

8. Gesamt-Glykyrrhizinsäure: Minimum 7 % auf wasserfreien Succus bezogen. Die Bestimmung der Glykyrrhizinsäure führt man in der von Hafner Seite 128 angegebenen Weise aus.

In nachstehender Tabelle finden sich die Resultate zusammengestellt, die der Verfasser bei der Untersuchung von 14 Succus-Sorten erhalten hat.

---

[1]) Daselbst **54**, 913.

Succus-Sorte	Wasser-Prozentgehalt	Prozentgehalt an wasserfreier Substanz	Prozentgehalt der in Wasser löslichen Bestandteile	Prozentgehalt der in Wasser unlöslichen Bestandteile	Verhältniszahl der wasserlöslichen und wasserunlöslichen Bestandteile	Prozentgehalt der weingeistunlöslichen Substanzen im wässerigen Aufschlusse des lufttrockenen Succus	Asche-Prozentgehalt in wasserfreier Substanz	**Prozentgehalt an Glykyrrhizinsäure im wasserfreien Succus**
Salvago Stange à 50 *g* von 1899	16,49	83,51	65,89	17,62	3,73	23,16	5,72	9,40
Salvago Stange à 65 *g* von 1899	16,19	83,81	63,55	20,26	3,13	20,26	5,79	9,23
Salvago Stange à 60 *g* von 1900	17,51	82,49	78,21	12,28	5,71	24,08	5,62	9,79
Salvago Stange à 50 *g* von 1900	17,04	82,96	65,49	17,47	3,74	20,72	5,82	9,77
Barracco	13,74	86,26	60,28	25,98	2,32	26,14	7,85	6,92
Martucci	12,47	87,53	59,46	28,07	2,11	20,60	5,98	6,04
Barone Amarelli	14,03	85,97	64,02	21,95	2,91	27,60	5,68	6,89
Solazzi	14,96	85,04	58,41	26,63	2,19	22,76	5,44	6,18
Duca die Corigliano	14,74	85,26	59,72	25,54	2,33	23,76	5.03	5,92
Pignatelli	13,67	86,33	62,68	23,65	2,65	27,34	7,07	6,64
St. Franco	15,73	84,27	66,64	17,63	3,77	23,50	6,79	7,17
Usu Barracco	16,74	83,26	63,78	19,48	3,27	25,16	7,85	5,25
Theseus	10,17	89,83	65,01	24,82	2,61	—	5,65	7,43
Eine mährische Sorte mit dem Namen **„Cassano“** . . .	11,91	88,09	75,68	12,41	6,09	61,24	3,62	keine Glykyrrhizinsäure

Franz Zetzsche[1]) unterzieht die oben eingehend besprochene Methode der Glykyrrhizinbestimmung von Hafner einer Kritik. Zunächst soll die gefärbte rohe Glykyrrhizinsäure so lange gewaschen werden, bis das Filtrat farblos wird, dies hat aber der Verfasser bei wiederholten Versuchen nicht erreichen können. Weiterhin bestätigt Zetzsche, dass die Extraktion der Glykyrrhizinsäure mit Azeton glatt verläuft und dass sie eine reinere Säure liefert. Dagegen bemängelt der Verfasser die Überführung der Säure in das Baryumsalz mittels Baryumkarbonats, hierzu eignet sich Barythydrat besser, auch verwendet man statt des Becherglases besser eine genügend grosse Porzellanschale, welche ein verlustloses Arbeiten gestattet. Verwendet man Barythydrat, so leitet man nach Entfernung des Azetons und hinreichender Verdünnung mit Wasser Kohlensäure ein. Sowohl bei Anwendung von Baryumkarbonat als auch bei Barythydrat empfiehlt es sich, nach den Erfahrungen von Zetzsche, vor der Bestimmung von Trockensubstanz und Barytgehalt die Lösungen zur Trockne zu verdampfen, da leicht überschüssiges Baryumkarbonat in Lösung bleibt. Zur Bestimmung des Baryumgehaltes in dem gewogenen glykyrrhizinsauren Baryum raucht man nach Hafner das Salz mit Schwefelsäure ab, nach Zetzsche erhält man auf diese Weise stets zu hohe Zahlen; er empfiehlt deshalb, die wässerige Lösung mit Salzsäure anzusäuern und siedend mit Schwefelsäure zu fällen. Den schwefelsauren Baryt wäscht man zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, bis er weiss aussieht. Schliesslich stellte Zetzsche fest, dass das nach Hafner erhaltene Baryumsalz der Glykyrrhizinsäure stets noch mit anderen Körpern verunreinigt ist. Der Verfasser kommt zu dem Resultate, dass die Hafner'sche Methode in Ermangelung einer besseren unter Berücksichtigung der erwähnten Mängel wohl anwendbar ist, dass sie die bisherigen Methoden bei Weitem überragt und wenigstens einigermafsen vergleichbare Resultate liefert, aber eine vollkommene Methode ist auch sie noch nicht.

Zetzsche hat versucht, Zusätze von dextrinartigen Stoffen oder Zucker zum Succus liquiritiae durch Polarisation der Succuslösung nachzuweisen, wobei es sich hauptsächlich darum handelt, eine polarisierbare Lösung zu erhalten, aus der die in Betracht kommenden Stoffe bei der Klärung nicht entfernt worden sind. In der Regel gelingt dies, wenn man 2,5 *g* des zu untersuchenden Succus in Wasser unter Zusatz von

---

[1]) Pharm. Centrahalle **42**, 277.

Ammoniak löst, dann durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Rohglykyrrhizinsäure ausfällt, das Ganze auf 50 *cc* bringt und nach dem Absitzen filtriert. 20 bis 25 *cc* des Filtrates verdünnt man dann so lange auf bestimmte Volumina, bis man eine im 100 *mm*-Rohr polarisierbare Lösung erhält. Die Resultate sind dann auf die ursprüngliche 5 prozentige Lösung zu reduzieren. In zweifelhaften Fällen ist es jedoch nötig, den Gehalt an gummiartigen Stoffen gewichtsanalytisch zu bestimmen.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Zur Zerstörung der organischen Substanz bei der Untersuchung auf Metallgifte gibt G. Meillère folgendes Verfahren an[1]). Zu ungefähr 250 *g* der zu untersuchenden, zerkleinerten Substanz, die sich in einer geräumigen, etwa 3—4 *l* fassenden Porzellanschale befindet und die mit 5 *g* Kaliumsulfat versetzt ist, lässt man aus einem mit Abflusshahn versehenen, in je 50 *cc* geteilten Glaszylinder 100 *cc* eines Gemisches von 100 *cc* Schwefelsäure und 400 *cc* Salpetersäure fliessen. Dann erhitzt man vorsichtig, bis alles verflüssigt ist; doch muss man darauf achten, dass die Masse nur in gelindem Sieden bleibt. Der weitere Zusatz des Säuregemisches wird so geregelt, dass im Zeitraum einer Stunde etwa 200 *cc*, und zwar tropfenweise, zufliessen, weil auf diese Weise die Zerstörung der organischen Substanz weit gründlicher und ohne Reduktion der Schwefelsäure vor sich geht. Sobald sich ein Teil der Flüssigkeit, zur Trockne verdampft, nicht mehr schwärzt, was im allgemeinen nach dem Verbrauch von etwa 240 *cc* Schwefelsäure der Fall ist, ist die Zerstörung der organischen Substanz beendet.

Handelt es sich speziell um den Nachweis von Phosphor, und soll in dem betreffenden Objekt gleichzeitig das Chlor und der Schwefel bestimmt werden, so verfährt Meillère folgendermafsen. Die organische Substanz wird mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von einem Prozent salpetersaurem Silber zerstört, das gebildete Chlorsilber abfiltrirt, geglüht und gewogen. Aus dem Filtrat wird mittels Salzsäure das

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) **15**, 97, 99; durch Chem. Centralblatt 1902, I, 602.

überschüssige Silber entfernt und die gebildete Phosphorsäure mit Hilfe von molybdänsaurem Ammon gefällt und weiter, wie üblich, bestimmt. In dem Filtrat hiervon kann man nach Verjagung der Salpetersäure den etwa vorhandenen Schwefel durch Fällung der entstandenen Schwefelsäure mit Chlorbaryum als schwefelsauren Baryt bestimmen.

N. Tarugi[1]) empfiehlt zur Zerstörung der organischen Substanzen Persalze zu verwenden, da hierdurch die Bildung flüchtiger Verbindungen und die damit im Zusammenhang stehenden Verluste an Arsen vermieden werden. Die Leichenteile werden mit der gleichen Menge von gepulvertem Kalziumperkarbonat und etwa der Hälfte Wasser versetzt und 12 Stunden in einer grossen Schale sich selbst überlassen, dann wird eine Stunde zum Sieden erhitzt und, wenn notwendig, noch mehr Perkarbonat hinzugefügt, wobei etwa vorhandene Arsenverbindungen in Arseniate übergehen. Man lässt nun erkalten und gibt zu der von dem festen Rückstand abgegossenen Flüssigkeit Caro'sche Säure, das heisst, konzentrierte Schwefelsäure und festes Ammoniumpersulfat hinzu, und zwar von beiden Reagenzien das Fünffache der angewandten Substanz. Darauf kocht man, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und prüft durch Eindampfen einer kleinen Probe, ob die organische Substanz vollständig zerstört ist; ist dies der Fall, dann darf der Rückstand nicht mehr schwarz gefärbt sein, wenn nicht, muss man noch Ammoniumpersulfat hinzufügen, bis dies erreicht ist. Die so erhaltene, klare, schwefelsaure Lösung lässt man nun in einzelnen Tropfen auf den von der Kaliumperkarbonatbehandlung herrührenden Trockenrückstand einwirken.

Tarugi hat nach obigem Verfahren 99,4 % von in organischer Substanz vorhandenem Arsen herausgefunden.

Betreffend den Nachweis von Zink in Leichenteilen macht D. Vitali[2]) darauf aufmerksam, dass das zur Zerstörung der organischen Substanz nach dem Verfahren von Fresenius und von Babo angewandte chlorsaure Kali, wenn es nach einem neuen, im Mon. Scient. 1896 beschriebenen Verfahren hergestellt ist, Zink enthalten kann. Das Verfahren beruht darauf, dass man zu mit Chlor behandeltem Zink-

[1]) Gaz. chim. ital. **32**. II. 380; durch Chem. Centralblatt 1903, I, S. 668.

[2]) Boll. chim. farm. **41**, 257; durch Chem. Centralblatt 1902, I, S. 1307.



oxyd nach dem Erhitzen Chlorkalium setzt. Die Umwandlung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,Cl_2 + 2\,ZnO = ZnCl_2 + Zn(ClO)_2;$$
$$3\,Zn(ClO)_2 = Zn(ClO_3)_2 + 2\,ZnCl_2;$$
$$Zn(ClO_3)_2 + 2\,KCl = ZnCl_2 + 2\,KClO_3.$$

Vitali selbst hat bei einer gerichtlichen Untersuchung geringe Mengen aus dem angewandten Kaliumchlorat stammenden Zinks gefunden.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, empfiehlt er, in das mit Ammoniak versetzte, gepulverte Kaliumchlorat Schwefelwasserstoff einzuleiten, diesen wegzukochen und die Substanz wieder auskristallisieren zu lassen.

Zum biologischen Nachweis von Arsen.[1]) A. Maassen[2]) hat bei einer Prüfung dieses Verfahrens die Angaben von Gosio und Abel und Buttenberg bestätigt gefunden, ausserdem aber noch nachgewiesen, dass auch Selen- und Tellurverbindungen durch das Penicillium brevicaule in Körper übergeführt werden, die einen eigentümlichen Geruch ausströmen, und zwar die Selenverbindungen einen an Merkaptan, die Tellurverbindungen einen an Knoblauch erinnernden, so dass die letzteren bei dieser Methode eventuell mit Arsen verwechselt werden könnten.

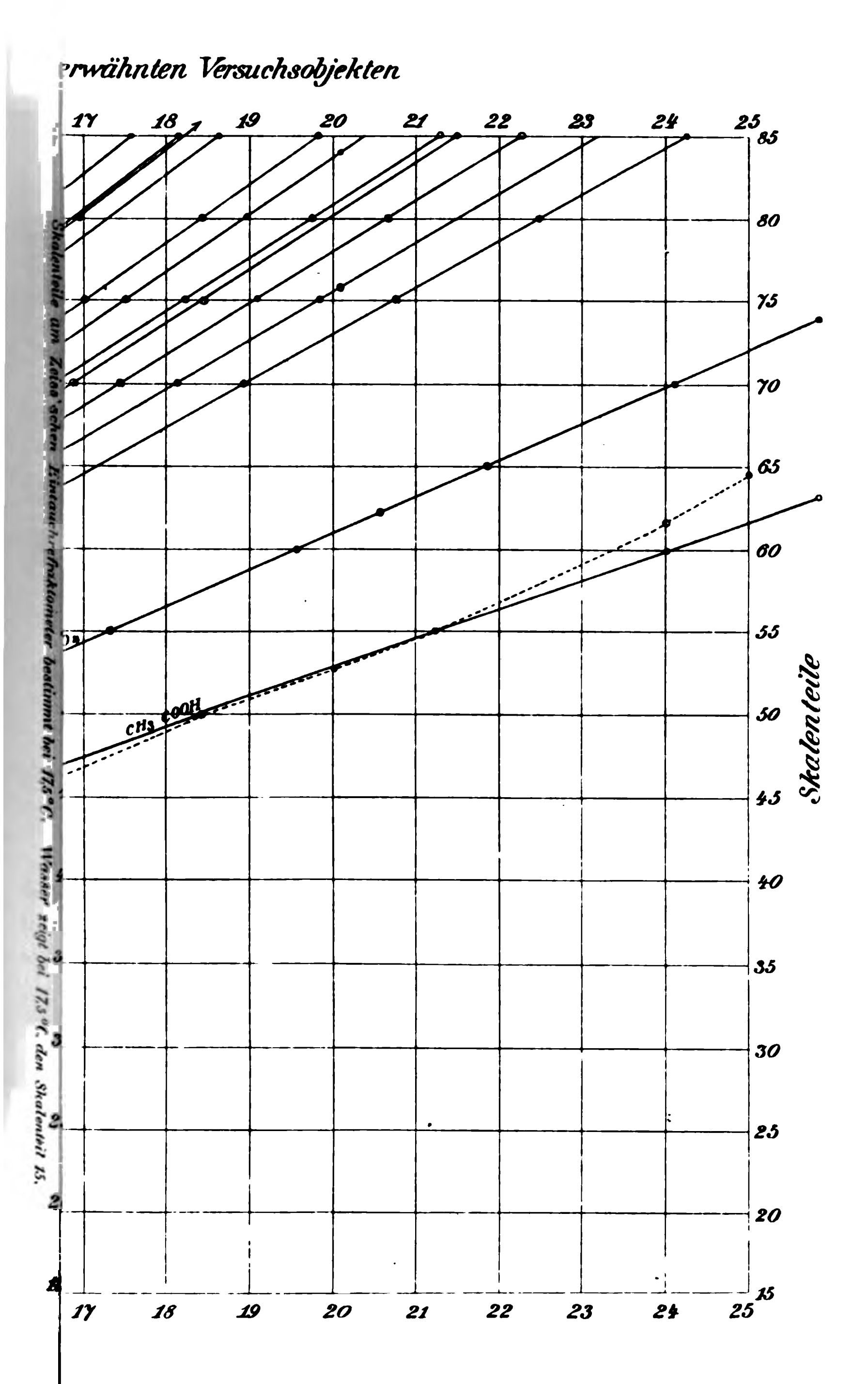
Als einzigen Unterschied führt Maassen an, dass der oben genannte Pilz nur mit löslichen Selen- und Tellurverbindungen so reagiert, was beim Arsen nicht der Fall ist.

Nun gibt es aber noch andere Schimmelpilze, die im Stande sind wohl mit Selen- und Tellurverbindungen, nicht aber mit Arsenverbindungen riechende Körper zu bilden, und diesen Umstand kann man benutzen, um bei gerichtlichen Untersuchungen jeder Verwechslung vorzubeugen, indem man nämlich die zu untersuchende Substanz mit beiden Arten von Schimmelpilzen behandelt.

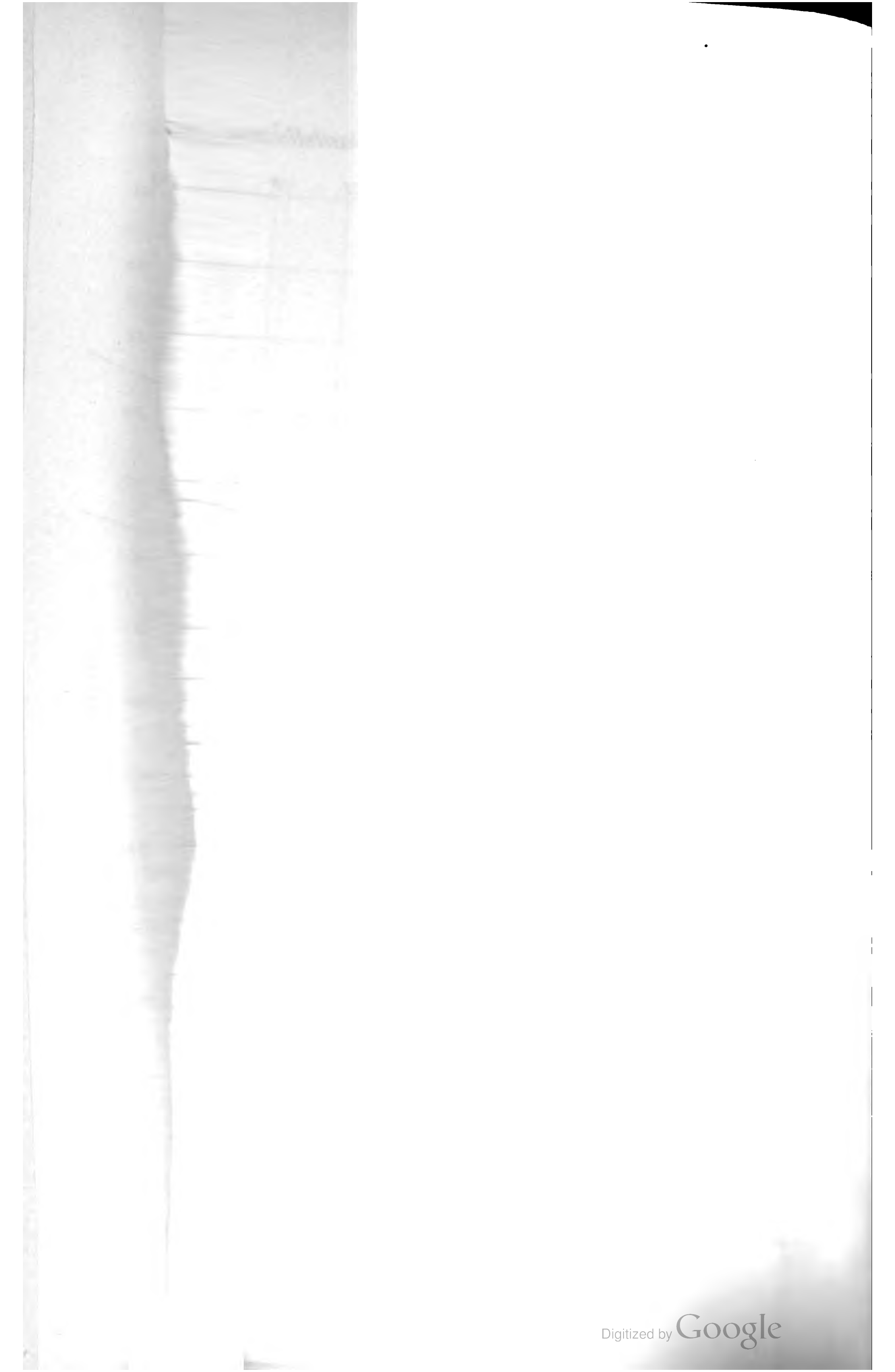
1) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 479 und **41**, 137.

2) Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes **18**, 475; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 608.





C. W. Kreidels Verlag Wiesbaden.



Ein Polarisationskolorimeter.[1])

Von

Dr. med. Aage A. Meisling.

Mit Ausnahme der Hämoglobinometer, bei welchen eine prozentual bekannte Hämoglobinlösung als Normalfarbe in Anwendung kommt, scheint mir keiner von den bisher verwendeten auf einer wissenschaftlichen Wahl der Farbe zu basieren. Die Aufgabe ist auch nicht ohne Schwierigkeiten. Zur Definition einer Farbe gehören bekanntlich drei Faktoren:

1. Der Farbenton, das heisst der Platz der Farbe im Spektrum[2]), mit anderen Worten, die Wellenlänge des farbigen Lichtes.
2. Die Farbennuance, das heisst der Sättigungsgrad, der auf der Zumischung weissen Lichtes beruht.
3. Die Intensität der Farbe, die von der Intensität der Lichtquelle abhängig ist.

Eine Normalfarbe, die Farbe einer Hämoglobin- oder Blutlösung, deren prozentualer Gehalt an Hämoglobin bekannt ist, und deren Schichtenhöhe festgestellt ist, lässt sich auf folgende, rein wissenschaftliche Methode herstellen.

1. Durch Mischung von Spektralfarben.
2. Durch Benutzung der chromatischen Polarisation.

Im Sommer 1901 kam ich auf den Gedanken, ob es nicht möglich wäre, ein Kolorimeter (speziell ein Hämoglobinometer) zu konstruieren mit einer genauen und konstanten Normalfarbe, die mit physikalisch-

---

1) Ref. aus Hospitalstidende, Köbenhavn. 1. Aage A. Meisling: Et nyt Hæmoglobinometer Hospit. No. 33 (1902). 2. P. Liebmann: Meisling's Kolorimeter anvendt til Hæmoglobinbestemmelse. Hospit. No. 41 (1903).

2) Die Purpurfarben finden sich bekanntlich nicht im Spektrum.

mathemathischer Basis hergestellt wäre. Erstens wollte ich eine Mischung von Spektralfarben dazu benutzen. Von der Farbe einer Hämoglobinlösung mit konstanter Schichtenhöhe ausgehend, deren Prozentgehalt mir bekannt war, wollte ich, um die Farbengleichheit zu bestimmen, durch Mischung von Spektralfarben eine ganz identische Farbe herstellen und als Normalfarbe benutzen.

Zu diesem Zwecke dachte ich den Apparat von Maxwell[1]) zur Mischung von Spektralfarben anzuwenden. Durch diesen Apparat wird es sicher möglich sein, die gewünschte Farbe mit der grössten Genauigkeit herzustellen. Die zu vergleichende Hämoglobin- oder Blutlösung wird, wenn der Apparat einmal kalibriert ist, nach dem vom Gowerschen Hämoglobinometer bekannten Prinzip mit Wasser verdünnt und dadurch bestimmt. Der Apparat ist jedoch sehr unhandlich und hat auch die Schattenseite, dass man nur eine Ablesung machen kann. Ich will aber bemerken, dass der Apparat von Maxwell meines Erachtens zu spektrophotometrischen Untersuchungen sehr geeignet ist. Danach ging ich zur Anwendung der Polarisationsfarben über. Die Konstruktion des zu benutzenden Apparates beruht auf der Anwendung der zirkularen, chromatischen Polarisation zur Herstellung der Vergleichsfarben. Das Prinzip ist von Duboscq in die Kolorimetrie eingeführt. Der Apparat, der ein dem Mikroskop ähnliches Aussehen hat, besteht aus drei Teilen (die Buchstaben beziehen sich auf die Abbildung Figur 13):

1. Ein äusseres Rohr (g) an einem Stativ (f) angebracht.
2. Ein inneres Rohr (c), das sich durch ein Zahnrad und Trieb in dem äusseren heben und senken lässt.
3. Ein Unterteil (h), der sich in das äussere Rohr hineinschieben lässt.

Das lange, innere Rohr hat nach oben eine Fassung, in welcher ein Nicol'sches Prisma (a) mit Durchblick für den Untersucher angebracht ist. Im Abstand von 20 *cm* von dem oberen Ende des Nicol'schen Prismas liegt eine Quarzplatte (b) auf einer Metallkapsel. Die Endflächen dieser Kapsel haben nach oben und nach unten je zwei korrespondierende Löcher. Zwischen diesen beiden Löchern liegt rechts ein Polarisator (a). Der Teil der Quarzplatte, der zwischen zwei Polarisationsprismen liegt, nimmt hierdurch Farbe an. Die Farbe hängt teils von der Dicke der Quarzplatte ab, teils variiert sie mit

[1]) Tscherning: Optique physiologique. Paris 1898, S. 227—228.



Fig. 13.

der Drehung des oberen Nicol'schen Prismas. Die Drehung wird an einer Kreisteilung (t) mit einem Nonius abgelesen. Durch einen Noniusfixator kann jede beliebige Stellung des Nicol'schen Prismas fixiert werden.

Bei der Wahl einer passenden Quarzplatte verfügt man über fast alle Farbentöne des Spektrums. Durch die zwei anderen Löcher hat man von oben einen Durchblick durch einen hohlen Metallzylinder (e), der an der Metallkapsel befestigt ist und nach unten mit einem dünnen, planen Glasplättchen (m) abgeschlossen wird. Die Metallkapsel mit der Quarzplatte, dem Polarisator, Zylinder u. s. w. ist herausnehmbar. Die Stellung ist durch einen Bajonettverschluss (o) gesichert. In das äussere Rohr wird, wie gesagt, ein Unterteil (h) hineingeschoben. Durch eine Führungsleiste ist dafür gesorgt, dass das Unterteil immer in dieselbe Stellung hineingeschoben wird, und mit Hilfe von zwei Spannfedern wird dasselbe festgehalten. Die eine Hälfte dieses Unterteils ist ausgehöhlt und hat einen runden Durchblick für die optische Seite des Apparates, also korrespondierend mit dem Polarisator und der Quarzplatte; auf der anderen Seite befindet sich eine Ausbohrung zur Aufnahme der Blutlösung (man nimmt als Ausgangspunkt die Bestimmung einer Hämoglobinlösung). Die zwei Kammern sind durch eine sehr dünne Wand von einander getrennt und werden beide nach unten durch ein plan geschliffenes Glas verschlossen. Das Glas (l) liegt in einer Gummiverpackung auf der Bodenplatte (p), die sich dem Unterteil anschrauben lässt, und ist zwecks Reinigung herausnehmbar. Der zylindrische Blutbehälter, der nach unten durch das oben genannte Glas wasserdicht verschlossen wird, hat nach oben eine grössere Ausbuchtung. In den Blutbehälter taucht nun, wie die Zeichnung zeigt, der oben genannte innere Metallzylinder und wird mit dem inneren Rohr nach oben und unten durch Zahnrad und Trieb bewegt. Von oben hat man dann durch das kleine Glas (m), das in den inneren Zylinder eingesetzt ist, einen Durchblick durch eine Blutlösung, deren Schichtendicke sich verändern lässt. Wird der innere Zylinder nach unten bewegt, so steigt die Blutlösung längs den Seiten des Zylinders und fliesst in das Reservoir, respektive die Versenkung über, und umgekehrt, wenn der Zylinder nach oben gehoben wird, fliesst die Blutlösung zurück. Auf diese Weise hat man immer dieselbe Flüssigkeitsmenge zur Verfügung. Die Schichtenhöhe der Blutlösung zwischen dem Glas des inneren Zylinders (m) und dem des Unterteils (l) wird seitlich (bei r) an dem Apparat in Millimetern und Zehntelmillimetern durch einen Nonius abgelesen.

Als Unterlage wird am besten ein reines, weisses Papier verwandt, das auf dem kleinen Tisch (n) angebracht wird. Auch die Gipsfläche dieses Tischchens kann angewandt werden, wenn sie ganz rein und eben ist. Ist die Blutkammer nun mit einer verdünnten Hämoglobinlösung von passender Konzentration gefüllt, so sieht der Untersuchende, wenn er durch das obere Nicol'sche Prisma blickt, zwei gefärbte Kreise, die bis auf 4 *mm* Durchmesser abgeblendet sind. Die Kalibrierung[1]) wird nun in folgender Weise vorgenommen. In der Dunkelkammer bei künstlichem Licht (lichtstarker Petroleumlampe, elektrischem Glühlicht [mindestens 16 Kerzen] mit matter, weisser Glasbirne oder Auerlicht[2])) wird eine Hämoglobinlösung, deren Hämoglobingehalt durch Trockenbestimmung bekannt ist, bis auf 0,15 °/₀[3]) verdünnt und in die Blutkammer gefüllt. Man achte sehr auf gute Belichtung der weissen Unterfläche. Von oben sieht man nun zwei gefärbte Kreise, wenn der innere Zylinder in die Lösung getaucht wird; ist Luft dazwischen, so wird das Bild auf dieser Seite versagen. Die gefärbten Kreise liegen 1 *mm* von einander, was die Vergleichung erleichtert. Um nun die konstante Probefarbe herzustellen, wird teils die Schichtenhöhe der Hämoglobinlösung, teils die Farbe der Quarzplatte verändert, bis die farbigen Flächen identisch sind.

Am besten geht es, wenn der Untersucher mit der einen Hand das Zahnrad und den Trieb bewegt, dadurch den inneren Zylinder in der Hämoglobinlösung hebend und senkend, und gleichzeitig mit der anderen Hand das obere Nicol'sche Prisma um die senkrechte Achse dreht. Die Farbenwahl muss mit grösster Sorgfalt getroffen werden, damit eine vollständige Identität der beiden Kreise erreicht wird, was bei normalem Farbensinn keine besonderen Schwierigkeiten macht. Ist die Vergleichsfarbe festgestellt, so wird die Stellung des Nicol'schen Prismas auf dem Teilkreis mit dem Nonius abgelesen und notiert, eventuell fixiert. Danach wird eine Reihe von Ablesungen mit den der Hämoglobinlösung korrespondierenden Schichtenhöhen gemacht, und der Mittelwert notiert. Aus praktischen Gründen wird es am besten sein, die Farbe zu wählen, die mit einer Schichtenhöhe zwischen 5 und 6 *mm* der oben genannten (0,15 prozentigen) Hämoglobinlösung zusammen fällt.

[1]) Ich kann es nur empfehlen, selbst zu kalibrieren.

[2]) Das Auerlicht passt nicht für alle Farben.

[3]) Auch jede andere prozentuell bekannte Hämoglobinlösung kann selbstverständlich verwendet werden.

Von der konstanten Schichtenhöhe des Mittelwertes ausgehend, wird es leicht sein, die Hämoglobinwerte jeder beliebigen Blutlösung zu berechnen, wenn man die Blutmenge, die verwendet wird, und ihren Verdünnungsgrad kennt. Die Schichtenhöhen, die im Apparate gefunden werden, sind nämlich dem Hämoglobingehalt umgekehrt proportional. Sinkt also der Hämoglobingehalt des Blutes, so steigt dem entsprechend die Schichtenhöhe, die notwendig ist, um eine Farbe herzustellen, die mit der einmal festgelegten Vergleichsfarbe identisch ist. Die Vergleichsfarbe ist nun ein für allemal mit Hilfe einer prozentual bekannten Hämoglobinlösung kalibriert, deren Schichtenhöhe auch bekannt ist. Man bekommt hierdurch einen einfachen mathematischen Ausdruck in der Formel:

$$xy = k$$

x = dem prozentualen Hämoglobingehalt,
y = der abgelesenen Schichtenhöhe (Mittelwert der Ablesungen).

Findet man zum Beispiel als Mittelwert für eine Hämoglobinlösung von 0,15 % eine Schichtenhöhe von 6 *mm*, so wird die Konstante = 90,00 (von 0,15 % wird bis 15 % zurückgerechnet). Arbeitet man nun mit Blutlösungen von 1 % Volumen, dann werden die gefundenen Schichtenhöhen in die Konstante dividiert, und man erhält den Hämoglobinwert.

Der zylindrische Behälter, in welchen die Blutlösung kommt, ist so berechnet, dass man eine Flüssigkeitssäule von 18 *mm* zur Verfügung hat, wenn man 1 *cc* der Blutlösung nimmt. Bei der klinischen Untersuchung arbeitet man dann auf folgende Weise. Das Blut wird wie gewöhnlich durch Einschnitt in ein Ohrläppchen etc. gewonnen, und zwar nimmt man mit der dem Apparate beigegebenen Mischpipette gewöhnlich 10 *cmm* Blut (mittlere Marke der Pipette) und verdünnt es im Verhältnis von 1 : 100 durch Aufsaugen einer Lösung von 0,1 prozentigem Natriumkarbonat bis zur oberen Marke. Mit dem Glaskörperchen in dem Mischer der Pipette wird die Mischung hergestellt. Darauf wird die Mischung in den Blutbehälter des Apparates ausgeblasen. Die nun gefundene Schichtenhöhe[1]) wird in die Konstante dividiert, und man erhält den Hämoglobingehalt des Blutes zwischen 15 % und 5,5 %. Ist der Hämoglobingehalt grösser als 15 % oder sinkt er

[1]) Mittelwert von 10 Ablesungen.

unter 5,50, so können die Verdünnungen mit dem Mischer verändert werden, was übrigens auch bei einem Hämoglobingehalt des Blutes, der geringer als 7,5 % ist, sehr gut gemacht werden kann.

Erster Fall: Ist der Hämoglobingehalt des Blutes grösser als 15 %, dann werden 5 *cmm* Blut bis auf 1 *ccm* verdünnt (Verdünnung 1—200). Das Blut wird also bis zur unteren Marke aufgesaugt. Die gefundenen Schichtenhöhen werden der Verdünnung entsprechend mit 2 dividiert und die Konstante wird mit dem Quotient dividiert, das Resultat ist dann der Hämoglobingehalt.

Zweiter Fall: Sinkt der Hämoglobingehalt des Blutes bis unter 5,50 % dann werden 20 *cmm* Blut genommen (obere Marke) und bis 1 *cc* verdünnt (Verdünnung 1:50). Die gefundene Schichtenhöhe wird mit 2 multipliziert und die Konstante mit dem Produkt dividiert um den Hämoglobingehalt zu finden. Auf diese Weise wird der Apparat zur Feststellung eines jeden Hämoglobingehaltes ausreichen. Von einer Blutlösung von 1 Volumprozent ausgehend, ist es leicht, ein für allemal ein Schema der Hämoglobinwerte zu berechnen. um es bei der Untersuchung zu benutzen. Entsprechend den zwei vorgenannten Verdünnungsgraden macht man zwei Nebenkolonnen mit den reziproken Hämoglobinwerten.

Zur kolorimetrischen Bestimmung anderer chemischer Stoffe in Lösungen, die Säuren oder Alkalien enthalten, muss ein Apparat mit Ebonitunterteil und Zylinder verwendet werden. Auf diese Weise lässt sich eine grosse Reihe von Stoffen kolorimetrisch bestimmen, zum Beispiel Mangan (als übermangansaures Kali), Kupfer (als Kupfersulfat), Chrom (als doppeltchromsaures Kali), Ammoniak (mit Nessler's Reagens), Anilinfarbstoffe, Eisen[1]) u. s. w. Durch Drehen des oberen Nicolschen Prismas wird eine Farbenidentität hergestellt ganz wie mit Hämoglobin und dem entsprechend die Konstante festgelegt, die Noniusstellung notiert u. s. w. Bei chemischen Lösungen wird es immer leicht sein, genau zu kalibrieren. Bei derselben Lichtquelle hat man dann eine unveränderliche Vergleichsfarbe. Bei wechselnder Verdünnung wird es praktisch sein, immer annähernd mit einer Schichtenhöhe (von 5— 8 *mm*) der zu untersuchenden Lösung zu arbeiten. Bei einiger Übung wird es leicht sein, passende Farben, die nicht zu dunkel sein müssen,

---

[1]) H. P. Oerum, Kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute mit Meisling's Universalkolorimeter, siehe Seite 147 dieses Heftes.



zu wählen und die Bestimmungen auszuführen, wenn man die Menge der Probe abgewogen hat und die Menge des Lösungsmittels kennt u. s. w. Was etwaige Fehler des Apparates anbelangt, so glaube ich, dass solche so viel wie möglich vermieden sind. Zwei Umstände sind hier von Bedeutung.

1. Man sieht nicht ganz senkrecht durch die Quarzplatte und die Lösung, doch gibt dies so minimale Abweichungen, dass diese Fehlerquelle vernachlässigt werden kann.
2. Die gefärbten Flächen liegen nicht in derselben Entfernung vom Auge. Bei der Untersuchung ist dieser Umstand nicht hindernd, denn die Differenz ist nur klein und die monokulare Entfernungsschätzung ganz unsicher, wenn alle vergleichenden Faktoren, die Akkomodation ausgenommen, abwesend sind. Die zu vergleichenden Flächen werden ja auf ganz schwarzem Grund gesehen.

Nach den Untersuchungen von Dr. P. Liebmann[1]), Assistenzarzt der medizinischen Klinik der Universität in Kopenhagen (Chef: Professor K. Faber) sind die Resultate der Hämoglobinbestimmungen mit dem Apparate sehr genaue. Die Kontrollversuche sind im Laufe eines Jahres im Laboratorium der Klinik vorgenommen. Aus einer Abhandlung von Dr. Liebmann[1]) entnehme ich die folgenden Resultate:

1. Als Normalfarbe ist die Farbe gewählt, die eine 0,15 prozentige Hämoglobinlösung in der Schichtenhöhe von 6 *mm* im Apparate zeigt. Die Farbe wurde in der Dunkelkammer bei einer lichtstarken Petroleumlampe festgelegt. Konstante = 90,00.
2. Durch Einstellung bei Drehung des oberen Nicol'schen Prismas war es möglich, eine ganz identische Farbe herzustellen.

   Mit der oben genannten Probefarbe wurden an einer defibrinirten Ochsenblutlösung in der Verdünnung von 1 : 100 Ablesungsreihen ausgeführt. Während der Versuche wurde die Lösung in reichlicher Menge, gut verschlossen auf Eis aufbewahrt. Es wurden bei einer Versuchsreihe im ganzen 80 Ablesungen gemacht, jedesmal zehn, dann eine Ruhepause u. s. w.

---

[1]) P. Liebmann: Meisling's Kolorimeter anvendt til Hæmoglobinbestemmelse. Hospitalstidende No. 41, 1903, Kjöbenhavn.



Die Mittel der einzelnen Reihen waren:

7,02
7,06
7,07
7,07
7,05
7,05
7,11
7,05

M. 7,06

Das Mittel von allen 80 Ablesungen war 7,06 (Hämoglobin 12,75).

Die grösste Differenz fand sich bei der Reihe mit 7,11, als Mittelwert = Hämoglobin 12,66 (Differenz: Hämoglobin 0,09).

3. Dem Prinzip des Apparates zufolge sind die Schichtenhöhen der Blutlösungen dem Hämoglobingehalt umgekehrt proportional. Wenn zum Beispiel im Apparate eine Blutlösung von 1:100 eine Schichtenhöhe von a *mm* gibt, muss dasselbe Blut in Verdünnung 1:200 eine Schichtenhöhe von 2 a *mm*, in Verdünnung 1—50 eine Schichtenhöhe von $\frac{a}{2}$ *mm* geben. Die Formel ist wie oben angeführt:

$$xy = k.$$

x = Hämoglobingehalt, y = Schichtenhöhe.

Zahlreiche Versuche zeigten übereinstimmend das Resultat, dass die Schichtenhöhe genau der Verdünnung entsprechend steigt und sinkt[1]). Um nun die klinische Verwendbarkeit des Apparates zu kontrollieren, hat Dr. Liebmann die folgenden Versuche ausgeführt:

Mit einer sehr genau kalibrierten Mischpipette (20—10—8 *cmm* bis 1000 *cmm*) werden drei Mischungen desselben Blutes gemacht (Verdünnungen 1 : 50; 1 : 100; 1 : 125). Mit jeder Blutlösung

[1]) Mit sehr grossen Schichtenhöhen (über 15 *mm*) haben wir keine Versuche angestellt. Hier könnte sich möglicherweise die Dissoziation geltend machen. Um nicht einen zu langen Behälter benutzen zu müssen und um die Verdünnungsfehler so klein wie möglich zu machen, habe ich es vorgezogen, die Verdünnung zu wechseln, wie oben angeführt, mit der dem Apparate beigegebenen Mischpipette. Ref.

wurde eine Reihe von 10 Ablesungen gemacht bei einer lichtstarken Petroleumlampe in der Dunkelkammer.

Mit der Probefarbe gab:

	Verdünnung 1:50	Verdünnung 1:100	Verdünnung 1:125
Schichthöhe	5,9	11,8	15,7
«	6,2	12,0	15,2
«	6,2	11,7	15,0
«	5,9	12,3	15,3
«	6,0	12,4	15,4
«	6,0	12,5	15,2
«	5,9	12,0	15,0
«	6,2	11,9	15,2
«	6,0	12,0	15,0
«	5,9	12,0	15,2
	Mittel 6,02	Mittel 12,06	Mittel 15,22

Werden die Mittelzahlen für die erste und die dritte Reihe auf die Verdünnung 1:100 umgerechnet, so bekommt man die folgenden Zahlen:

12,04 12,06 12,17.

Die Mittelzahl von diesen drei Zahlen ist:

12,09.

Die Abweichungen von dieser Mittelzahl sind in den Schichtenhöhen 0,05; 0,03; 0,06 *mm*. Die Bedeutung dieser Abweichungen wird man am besten verstehen, wenn man den entsprechenden Hämoglobingehalt (H) berechnet.

12,04	12,09	12,17
H = 7,47	H = 7,45	H = 7,41.

4. Eine Reihe von Untersuchungen von Patienten mit Anämie und normalem Hämoglobingehalt haben gezeigt, dass der Apparat sich bei passender Blutverdünnung ohne Schwierigkeit verwenden liess zur Bestimmung sowohl der grössten wie der kleinsten Hämoglobinmengen.

5. Endlich war es möglich, die Probefarbe bei passender Farbenwahl auch zum Arbeiten bei Tageslicht umzuwandeln. Die wechselnde Farbe des Tageslichtes jedoch macht diese Bestimmungen etwas unsicher.

Kopenhagen.

Kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute mit Meisling's Universalkolorimeter.

Von

H. P. T. Oerum.

In Meisling's Kolorimeter haben die Kliniker einen Apparat erhalten, der die Ausführung aller kolorimetrischen Untersuchungen gestattet, und zugleich eine bei jeder Untersuchung absolut konstante Vergleichsfarbe besitzt.

Der einzige Bestandteil des Blutes, der sich in kleinen Quantitäten recht genau bestimmen liess, war das Hämoglobin, was am leichtesten nach kolorimetrischen Methoden geschah. Unter den unzähligen Apparaten, die zur Bestimmung des Hämoglobins auf kolorimetrischem Wege konstruiert sind, scheint Meisling's Kolorimeter der vollkommenste zu sein. (Liebmann[1].)

In dieser Abhandlung habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Verwendbarkeit desselben bei der Eisenbestimmung im Blute zu untersuchen.

Obgleich die chemische Untersuchung des Blutes eifrig studiert worden ist, vermisst man doch Methoden zur Untersuchung für klinische Zwecke, da die früheren Untersuchungsmethoden grosse Blutquantitäten erforderten.

Was das Eisen betrifft, so ist die Aufgabe nun von Jolles[2]) gelöst, indem er nämlich eine Methode angab, wodurch es möglich war in einem Tropfen Blut die Eisenmenge des Blutes zu bestimmen.

Das Blut des Menschen enthält 0,56 $^0/_{00}$ Eisen und das Hämoglobin 0,42 $^0/_0$ Eisen. Die gesamte Eisenmenge des Blutes beträgt nur ungefähr 3 *g*.

Bei der gewöhnlichen Eisentitrierung (volumetrische Analyse) kann der Fehler ungefähr 10 $^0/_0$ betragen, wenn man auch mit 10—20 *ccm* Blut arbeitet. Die Berechnung der Hämoglobinmenge aus der Eisenbestimmung ist daher sehr ungenau.

Biernacki[3]) und andere Forscher fanden mehr Eisen im Blute, als das Hämoglobin enthalten konnte, und nahmen deshalb an, dass das

---

1) Hospitalstidende 1903, No. 41.

2) Sitzungs-Berichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. 105, Abt. II b, S. 671 (1896); vergl. diese Zeitschrift **36**, 547; **38**, 397; **40**, 566; Pflüger's Archiv **65**, 579 (1879); deutsche med. Wochenschrift 1897, No. 10 und 1898, No. 7.

3) Zeitschrift f. klin. Med. 1894, Bd. 24.

Eisen in anderer Verbindung als wie im Hämoglobin vorhanden war, wahrscheinlich als eisenhaltiges Nukleïn, das sich in Verbindung mit dem Hämoglobin der roten Blutkörper findet.

In der Literatur findet man unzählige Analysen vom Hämoglobin verschiedener Tiere, dessen Eisengehalt nicht wenig variiert, welcher Umstand auf das Vorhandensein verschiedener Arten von Hämoglobin hindeutet. Bohr[1]) ist es gelungen, vom Blute desselben Individuums Hämoglobin mit verschiedenem Sauerstoffbindungsvermögen und verschiedenem Eisengehalt herzustellen.

Jellinek[2]) hat auch Fälle mit weniger Eisen als die der Farbenkraft entsprechende Menge gefunden.

Eine grössere Untersuchungsreihe von Rosin und Jellinek[3]) bei den Anämikern ergab kein konstantes Resultat innerhalb der untersuchten Krankheitsgruppen.

Es wäre doch möglich, dass die Eisenbestimmung, zum Beispiel in den roten Blutkörpern in Verbindung mit der Eisenbestimmung im Blute wichtige Auskünfte über die Bildung des Hämoglobins aus den übrigen eisenhaltigen Bestandteilen des Blutes durch den Einfluss von verschiedenen therapeutischen Faktoren, zum Beispiel Eisen, Arsenik, Licht u. s. w. geben könnte.

Die nachfolgende Untersuchungsreihe ist eine Voruntersuchung, um eine brauchbare Methode zu finden, ehe ich das Studium der hämoglobinbildenden Faktoren beginne.

Das Prinzip in Jolles' Methode ist ein Einäschern des Blutes, das ich später erwähnen werde, wonach das Eisen in rotes Rhodaneisen umgewandelt wird, dessen Menge in einem besonderen Kolorimeter bestimmt wird, in dem es mit einer Flüssigkeit von bekanntem Eiseninhalt verglichen wird.

Die ganze Untersuchung dauert nur 10—15 Minuten.

Hladik[4]) hat die Methode einer eingehenden Kritik unterworfen und fand, indem er mit Lösungen von bekanntem Eisengehalt arbeitete, Fehler bis 59,5 %.

Bei Blut von normalem Eisengehalt betrug der Fehler bis zu 15 %, im allgemeinen war er geringer als 10 %.

---

1) Comptes rendus de l'académie des sciences **111**, 243.
2) Wiener klin. Wochenschrift No. 47 (1897).
3) Zeitschrift f. klin. Med. **39**, Heft 1 u. 2 (1900).
4) Wiener klin. Wochenschrift No. 4, S. 74 (1898).

Wenn die Bestimmung zweimal ausgeführt wurde, und wenn die zweifache Portion bei geringem Eisengehalt genommen wurde, konnte der Fehler auf 4 % oder darunter reduziert werden.

Eine zweifache Bestimmung vermehrte die Arbeit in nicht geringem Mafse.

Limbeck liess nun das Ferrometer (Jolles' Kolorimeter) dergestalt ändern, dass man zu Vergleichungszwecken den Glaskeil in Fleischl-Miescher's Hämometer statt der Vergleichungsflüssigkeit verwendete.

Mit diesem Apparate »klinisches Ferrometer«[1]) gelang es, 3 Ablesungen mit derselben Auflösung auszuführen, wodurch die Genauigkeit bedeutend grösser wurde. Es geht aus der Beschreibung hervor, dass die Intensität der Farbe sich ein wenig änderte. Die Eisenmenge wird nach der beigegebenen Tabelle berechnet.

Boetzelen[2]) hat das klinische Ferrometer auf seine Verlässlichkeit in der Weise geprüft, dass er in entsprechend hergestellten Lösungen von bekanntem Eisengehalte die Ferrometerzahl mittels des Apparats festgestellt und aus der Tabelle den Eisengehalt entnommen hat.

Der Apparat lieferte sehr exakte Resultate mit Quantitäten von einer Vergleichslösung nach der in Pflüger's Archiv gegebenen Vorschrift, entsprechend einer Eisenmenge in 0,05 *cc* normalem und pathologischem Blut. Die höchste Schwankung war nur drei Teilstriche gross.

Von einem rein prinzipiellen Standpunkte aus kann man etwas gegen die Methode einwenden, indem Krüss und Moraht[3]) gezeigt haben, dass ein Doppelsalz von Rhodaneisen und Rhodankalium $Fe(CNS)_3$ 9 KCNS gebildet wird. Die günstigste Bedingung für die Farbe ist 12 Moleküle Rhodankalium auf 1 Atom Eisen. Eine Abweichung hiervon verändert die Farbenkraft.

Nach Riban[4]) vollzieht sich die Dissoziation nicht proportional mit der Verdünnung. Damaskin[5]) bestimmte das Eisen im Urin und fand kolorimetrisch eine geringere Menge als bei der Titrierung.

---

[1]) Berliner klin. Wochenschrift No. 44, S. 965 (1899); Münchener med. Wochenschrift No. 9, S. 342 (1901).

[2]) Münchener med. Wochenschrift No. 9, S. 366 (1902).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2061.

[4]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **6**, 916.

[5]) Arbeiten aus d. pharmakolog. Institut zu Dorpat 7, 49; vergl. diese Zeitschrift **31**, 481; **40**, 77.

Der Einfluss der Dissoziation gilt für einen grossen Teil der kolorimetrischen Bestimmungen, und bei allen genauen Arbeiten kommt es daher darauf an, die Verdünnung der zu untersuchenden Substanz so zu variieren, dass sie beinahe der Probefarbe entspricht.

Es ist unzweifelhaft, dass die Methode von Jolles, die Eisenmenge des Blutes mit grosser Genauigkeit zu bestimmen gestattet, wie es aus seinen Analysen hervorgeht. Das Einäschern des Blutes gelingt leicht durch Verwendung von saurem, schwefelsaurem Kali, welches doch nicht ohne Wirkung auf die Farbe des Rhodaneisens ist. Diese Farbe ist im ganzen genommen sehr leicht veränderlich.

Natürlich wäre es ratsam, gleichzeitig zur Probe die zweite kolorimetrische Eisenbestimmung mit Berlinerblau auszuführen, die letzte Farbe wird zum Beispiel in der Wasseranalyse der des Rhodaneisens gleich gestellt, obgleich das letztere auch mit minimalen Eisenmengen eine Färbung gibt.

Meisling's Universalkolorimeter ist ausführlich beschrieben auf Seite 138 ff. dieses Heftes.

Als ich eine saure Flüssigkeit verwendete, musste der Ebonitunterteil des Apparates gebraucht werden.

Das Arbeitslokal wurde dunkel gemacht mittels eines schwarzen Zugvorhanges, gewöhnlich arbeitete ich des Abends, und als Lichtquelle wurde eine lichtstarke Petroleumlampe verwendet.

Die erste Frage war, ob der Apparat eine brauchbare Probefarbe zeigte. Man fand sehr leicht eine völlig befriedigende Farbe, die vorläufig zu 96° für Rhodaneisen und 43° für Berlinerblau festgesetzt wurde.

2 Ablesungsreihen mit Rhodaneisen gaben 5,56, und 2 Reihen mit Berlinerblau gaben 5,29 (2 andere Reihen 4,36 und 4,37).

Schon diese vorläufigen Versuche zeigten, dass die gewählten Probefarben für Berlinerblau vollständig befriedigend waren, und die Abweichung im Durchschnitt für Rhodaneisen nur gering war.

Diese Reihen von 10 einzelnen Ablesungen ergeben eine Durchschnittszahl, die der Wahrheit viel näher kommt als einzelne Ablesungen.

Das Verhältnis bei dünneren Auflösungen ist jedoch weniger günstig zum Beispiel gab eine dünnere Auflösung von Berlinerblau 11,55, respektive 11,03.

Eine direkte Verdünnung mit Wasser wirkt auch störend auf die Farbe, und dies gilt sowohl für das Rhodaneisen als für Berlinerblau. Eine Auflösung von Berlinerblau gab eine Schichtdicke von 5,50 als

Durchschnittszahl von 20 Ablesungen, aber nach Verdünnung mit gleichen Teilen Wasser 12,06 als Durchschnittszahl von 20 Ablesungen statt 11.

Es wäre daher von Wichtigkeit, zu entscheiden, innerhalb welcher Grenzen die Dissoziation und die Verdünnung proportional sind.

Zu diesen Versuchen wurde eine Eisenlösung, die Jolles' Eisenlösung zur Herstellung der Probefarbe entsprach, verwendet. Wie die unten angeführten Versuche zeigen, ist die Schichtdicke dieser Eisenlösung 7,15 *mm*. Wenn die Eisenmenge auf $^4/_5$ verringert wurde, würde man eine Schichtdicke von 8,94 $\frac{(7,15)}{0,8}$ *mm* erhalten, danach wurde die Eisenmenge um $^1/_5$ vermehrt, welches eine Schichtdicke von 5,96 $\frac{(7,15)}{1,2}$ *mm* geben sollte.

8,9	6,2
9,2	6,0
9,3	5,9
9,2	5,9
9,2	5,8
9,1	6,1
8,8	6,0
8,6	6,1
8,9	5,7
9,1	6,1
Mittel 9 03	Mittel 5,98

Obige Versuche ergaben 90,3, respektive 5,98 *mm*. Ich habe nun mit Kalbsblut eine ähnliche Versuchsreihe angestellt, indem die Blutmenge durch Mischen mit Wasser im Verhältnisse 1:1,2:1,4 verdünnt wurde.

:1	:1,2	:1,4
7,0	8,4	9,8
7,2	8.4	10,3
7,8	9,5	10,5
7.0	8,2	11.0
7,3	8,3	11,0
8,4	8,5	11,2
7,1	8,6	10,4
7,1	9,0	10,3
7,2	9,0	10,1
6,8	9,0	9,9
8,2	8,4	9,4
7,8	9,6	9,1
7,1	9,0	9,2
7,4	9,5	9,5
7,4	9,2	9,6
Mittel 7,38	Mittel 8,84	Mittel 10.08

Die gefundenen Zahlen waren 7,38, 8,84 und 10,08, während die Berechnung, sofern 7,38 richtig war, 8,86, respektive 10,33 ergab.

Nun stellte man bei derselben Blutmenge Versuche mit Berlinerblau an (durch einen Irrtum wurde die Verdünnung etwas zu stark).

:1	:1,2	:1,4
10,1	12,3	14,2
10,2	12,4	14,4
10.2	12,7	14,0
10,7	11,6	13,4
9,8	11,8	13,5
9.9	12,2	13,5
9,7	11,6	12,9
9.5	11,4	12,6
9,9	10.8	14,8
9.6	12,1	12,4
Mittel 9,96	Mittel 11,89	Mittel 13,57

Die gefundenen Zahlen waren 9,96, 11,89 und 13,57, während die Berechnung 11,85 und 13,94 gab. In dieser Hinsicht scheinen sich die zwei kolorimetrischen Methoden mit einander messen zu können.

Eine andere wichtige Frage war die Haltbarkeit der Farbe.

Ein vorläufiger Versuch mit Rhodaneisen zeigte, dass eine Flüssigkeit, die eine Schichtdicke von 5,76 *mm* ergab, nach einem Stehenlassen von $^1/_2$ Stunde im Apparate 7,6 ergab.

Um zu konstatieren, wie lange die Farbe haltbar ist, wurden folgende Versuche angestellt.

Von 7 Uhr 27 Minuten bis 7 Uhr 33 Minuten werden folgende 20 Ablesungen gemacht. Diese Reihen zeigen zugleich, dass 20 Ablesungen mit Leichtigkeit gemacht werden können.

6,7	6,5
6,8	6,1
6,1	6,2
6,8	6,6
7,4	7,4
6,8	6,5
7,2	7,5
7,2	6,7
6.4	7,2
6.6	7.0
Mittel 6.80	Mittel 6,77

Um 7 Uhr 38 Minuten wird eine neue Reihe Ablesungen mit derselben Lösung, die im Apparate gestanden hat, gemacht. Die Durchschnittszahl von 20 Ablesungen ist nun 7,60, respektive 7,80.

Um 8 Uhr 18 Minuten wird der Versuch aufs neue aufgenommen, aber diesmal wird die um 7 Uhr 25 Minuten zubereitete Auflösung, die ausserhalb des Apparates gestanden hat, aufgegossen.

Verfasser:	Ein anderer Beobachter:
7,1	6,7
7,5	6,5
7,8	6,5
7,9	7.8
7,3	6,7
6,8	7,0
7,4	6,9
7,5	7,2
7.7	7,6
6,5	7.3
Mittel 7.35	Mittel 7,02

Diese zwei Versuche sind auch interessant, indem sie zeigen, dass 2 Beobachter verschiedene Resultate erhalten, obgleich die Grenzen dieselben sind, nämlich 6,5—7,8 (9). Dieser individuelle Unterschied zeigt die Wichtigkeit davon, dass der Untersucher selbst seine konstanten Resultate festsetzt.

Der Versuch zeigt, dass die Veränderung schneller im Apparate als ausserhalb desselben stattfindet. Viel scheint darauf hinzuweisen, dass die Hitze eine Rolle spielt, da sich die Auflösung, die kalt aufbewahrt wurde, besser hielt.

Die Versuche haben also gezeigt, dass die Auflösungen im Laufe von etwa 10 Minuten im Apparate verändert werden, dass aber 20 Ablesungen ohne Schwierigkeit mit Rhodaneisen vollführt werden können.

Es geht aus späteren Versuchen hervor, dass man durch Aufgiessen derselben Flüssigkeit 3 mal dasselbe Resultat erhält, mit anderen Worten, der Apparat und die Rhodaneisenauflösung gestatten mit 3 *cc* Flüssigkeit 60 Ablesungen, was in der Praxis die Methode besonders exakt macht.

Versuche mit Berlinerblau zeigten eine noch grössere Haltbarkeit. man musste aber hier die Vorsichtsmafsregel treffen, dass man die Flüssigkeit vor der Ablesung ein wenig stehen liess. 5 *cc* Flüssigkeit hatten nach 2 Minuten das Maximum erreicht. Folglich wird man einen völlig sicheren Erfolg nach einem Stehenlassen von 5 Minuten erreichen. Im Apparat gibt die Auflösung ein vollständig konstantes Resultat. Wir führen folgende Versuchsreihen an:

4.3	4,0		5,4	5,2
4,6	4,2		5,0	5,1
4,3	4.1		5,0	5,3
4,1	4,6		5,2	5,4
4,5	4,0	oder	5,1	5.0
4,4	4,1		5,4	5,5
4,4	4,2		5.5	5,0
4,6	4,6		6,0	5,5
4,2	5,0		5,0	5,4
4,2	4,9		5,3	5,5
Mittel 4,36	Mittel 4,37		Mittel 5,29	Mittel 5,29

Die Auflösung gibt dasselbe Resultat innerhalb der ersten halben Stunde, und die eintretende Veränderung ist sichtbar, indem sich ein flockiger Niederschlag bildet, der in der Flüssigkeit suspendiert diese Farbe gibt.

Berlinerblau ermöglicht also eine so grosse Anzahl Ablesungen, wie sie, ehe sich der Niederschlag bildet, vorgenommen werden können, das heisst mehr als 100 Ablesungen.

Eine sehr wichtige Aufgabe wäre nun die Kalibrierung des Apparats.

Es galt die Konzentration einer Lösung, deren Eisengehalt dem des Blutes entspricht, zu finden, so dass sie innerhalb des Bereiches des Apparats fällt und zu einer Farbe passt, die wirklich eine feine Einstellung gestattet.

Die untere Grenze der Schichtdicke des Apparats ist ungefähr 5 *mm*, und bei der Berechnung schien eine Schichtdicke von ungefähr 7—7,5 *mm* am passendsten zu sein, da die Dissoziation nur gestattete, Schichtdicken zwischen 5 und 10 *mm* zu benutzen.

Die Probefarbe wird leicht gefunden dadurch, dass man auf die Schichtdicke, die man als die normale benutzen will, einstellt. Die Versuche zeigten, wie später dargestellt werden soll, dass 7,1 *mm* die bequemste Schichtdicke war. Hierzu verwendet man eine Stammauflösung von folgender Zusammensetzung.

0,01785 *g* chemisch reinen Eisenoxyds = 0,0125 *g* Eisen werden mit 50 *g* wasserfreiem, saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Die Herstellung ist sehr genau in Pflüger's Archiv Bd. 65, S. 593 beschrieben.

Die Vergleichsflüssigkeit ($^1/_2$ *l*) enthält dann pro Kubikzentimeter 0,000025 *g* Eisen und 0,1 *g* wasserfreies, saures schwefelsaures Kali.

Die Flüssigkeit wurde in H. Struer's chemischem Laboratorium hergestellt.

Zu 0,5 *cc* dieser Flüssigkeit werden 3,5 *cc* warmer, 1 prozentiger Salzsäure und 1 *cc* 3 prozentiger Rhodanammoniumlösung zugesetzt.

Will man die Farbe für Berlinerblau bestimmen, so setzt man zu 0,5 *cc* von der Eisenauflösung 2,5 *cc* $^1/_4$ prozentiger Salzsäure und 1 *cc* einer farblosen, frisch zubereiteten Auflösung von Ferrocyankalium (1 : 2000).

Diese Konzentrationen wurden gewählt, da man dann dieselbe Schichtdicke bei den gewählten Probefarben bekam.

Mittels dieser Auflösungen findet man die Probefarbe, indem man auf die Schichtdicke 7,1 einstellt und das Nicol'sche Prisma bewegt. Man macht 10 Ablesungen auf dem Gradbogen, und die Durchschnittszahl wird als Probefarbe benutzt.

Ich fand in meinem Apparate 950,8 für Rhodaneisen und 430 für Berlinerblau.

Nach zahlreichen Versuchen erhielt ich das oben erwähnte Resultat, dass eine Schichtdicke von 7,1 als die normale anzunehmen war.

Aus meinem Versuchsprotokolle lege ich die Versuche mit einer Konzentration von 5 *cc* für Rhodaneisen und 4 *cc* für Berlinerblau dar.

Ich habe grosse Portionen hergestellt, indem ich das Zwanzigfache der Flüssigkeiten nahm, im Ganzen betrug die Auflösung 100 *cc*. Es wurden 3 Portionen hergestellt, mit der ersten las ich 3 Reihen ab.

7,3	6,5	7,1	7,5	7,4
7,3	7,1	7,2	7,3	7,1
7,6	6,4	7,7	6,7	7,6
7,4	7,2	7,0	6,8	7,1
7,2	7,9	7,1	6,7	7,1
7,0	6,8	6,7	7,2	6,7
7,0	7,0	6,3	6,9	7,0
6,5	7,3	7,1	7,0	6,9
7,1	7,5	7,0	6,7	7,2
7,0	7,1	6,8	7,6	7,4
Mittel 7,14	Mittel 7,08	Mittel 7,00	Mittel 7,04	Mittel 7,15

Danach machte ich 3 Portionen von 5 *cc* und las 2 Reihen mit der ersten Portion ab.

7,5	7,2	6,6	7,1
7,4	7,1	7,4	7,2
7,0	7,1	7,0	6,3
7,3	6,9	6,9	7,4
7,1	7,2	7,5	6,9
6,4	7,1	6,6	7,0
7,1	7,2	7,2	6,3
6,9	7,1	7,6	7,8
7,5	7,1	7,7	7,5
7,6	7,2	7,4	7,1
Mittel 7,18	Mittel 7,12	Mittel 7,19	Mittel 7,06

Durchschnittszahl	der 5 Reihen	7,08
dito	der 4 Reihen	7,14
Durchschnittszahl	. . . . .	7,11

Bei Berlinerblau zeigte es sich ein wenig schwierig, die maximale Färbung der grossen Portionen zu erreichen, ehe der Satz erschien.

Die Ablesung wird mit 3 kleinen Portionen zu je 4 *cc* unternommen.

6,6	6,9	7,1	6,9
7,0	7,3	7,2	7,2
6,9	7,3	7,0	7,1
7,0	7,6	7,3	7,3
7,0	6,9	7,0	7,4
7,0	7,0	7,3	7,0
7,1	7,2	7,0	7,5
7,3	7,5	7,0	7,5
7,3	7,1	7,2	7,1
7,3	7,0	6,9	7,2
Mittel 7,05	Mittel 7,18	Mittel 7,10	Mittel 7,22

Die Durchschnittzahl ist 7,14, dieselbe, die bei den kleinen Portionen mit Rhodaneisen gefunden wurde.

Ich setze daher die Schichtdicke zu 7,1 (das genaue 7,14 für kleine Portionen gestattet die Einteilung nicht).

Jolles und Hladik heben hervor, dass eine peinliche Genauigkeit bei dem Einäschern des Blutes notwendig ist.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, ob es möglich wäre, dasselbe Resultat zu erhalten, indem man die Prozedur 5 mal mit Blut von demselben Patienten ausführte.

Mein Verfahren war das folgende: Mit einer besonders genauen Glaspipette wurden 50 *cmm* defibrinierten Menschenblutes, gewonnen durch einen Heurteloup-Egel, aufgesogen. Das Abmessen wird vor einem weissen Hintergrunde vorgenommen, und die Spitze der Pipette wird sehr sorgfältig vor dem Ausblasen gereinigt. Das Blut wird behutsam auf den Boden des Tiegels gebracht (ich habe Porzellantiegel von Berliner Porzellan No. 00 angewendet). Die Pipette wird nun mit destilliertem Wasser ausgespült, bis dasselbe farblos ist.

Zwischen jeder Blutentnahme wird die Pipette gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und getrocknet.

Die Tiegel wurden auf ein Asbestnetz über eine sehr kleine Flamme, die erst nach der Verkohlung vergrössert wurde, gebracht, und zuletzt wurde jeder Tiegel über der Flamme behandelt, indem er mit einer Nickeltiegelzange gehalten wurde (besser ist eine Zange mit Platinspitzen).

Nach Zusatz von 10 *cg* sauren schwefelsauren Kalis (mittels eines Haarpinsels), das abgewogen bereit gehalten wird, werden die Tiegel wieder auf das Asbestnetz gebracht, bis alles geschmolzen ist, und zuletzt über die Flamme gehalten, bis sich eine weisse feste Masse gebildet hat, und keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Darauf werden 4 *cc* von warmer 1 prozentiger Salzsäure zugesetzt, und mit einem kleinen Glasstab umgerührt.

Nach Abkühlung setzt man gleich vor der Ablesung 1 *cc* 3 prozentige Rhodanammonium-Auflösung zu.

Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 4	Tiegel 5
6,4	6,4	6,3	6,4	6,4
6,4	6,0	6,2	6,9	6,9
6,3	6,7	6,8	7,2	6,7
6,1	6,6	6,4	6,6	6,7
7,0	6,6	6,8	6,6	6,6
6,2	6,5	6.8	6,9	7,3
6,1	6,6	7,0	6,8	7,2
7,1	6,8	6,7	6,0	7,6
6,7	6,4	6,2	7,0	7,2
6,4	6,9	6,5	6,5	6,8
Mittel 6,47	Mittel 6,55	Mittel 6,57	Mittel 6,69	Mittel 6.66

Mit einer anderen Blutportion stellte ich nach einigen Tagen Versuche mit Berlinerblau an. Hierzu setzt man nur 3 *cc* warmer, $^1/_4$ prozentiger Salzsäure, die mittels eines Glasstabs umgerührt wird, und nach Abkühlung wird 1 *cc* $^1/_2$ prozentiger, frisch bereiteter Ferrocyankaliumauflösung zugesetzt. Die Ablesung beginnt erst nach einem Stehenlassen von 5 Minuten.

Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 4	Tiegel 5
6,1	6,0	5,8	5,7	6,2
5,8	5,9	6,1	6,0	6,0
6,2	6,0	5,6	6,0	5,8
6,1	6,0	5,8	6,0	6,2
5,9	6,0	6,0	5,6	6,2
5,7	6,5	6,5	6,3	6,0
5,8	6,2	6,0	6,5	5,7
6,4	5,8	6,4	6,1	6,4
6,1	6,0	6,2	6,2	6,2
6,4	6,5	5,7	6,3	5.9
Mittel 6,05	Mittel 6.09	Mittel 6,01	Mittel 6,07	Mittel 6,06

Die Resultate scheinen befriedigend zu sein, und es ist erwiesen, dass man trotz der Verwendung von neu zubereiteten Portionen übereinstimmende Zahlen erhalten kann.

	Durchschnitt 6,59	Durchschnitt 6,05
Tiegel 1 . .	— 1,82 %	0 %
Tiegel 2 . .	— 0,604 %	+ 0,66 %
Tiegel 3 . .	— 0,302 %	— 0,66 %
Tiegel 4 . .	+ 1,52 %	+ 0,329 %
Tiegel 5 . .	+ 1,06 %	+ 0,165 %

Die einzelnen Ablesungen variierten bei Rhodaneisen von — 9 % bis + 15 % und bei Berlinerblau ± 7,4 % für die Durchschnittszahl.

Mit 10 Ablesungen ist die Abweichung von der Durchschnittszahl von 5 verschiedenen Zubereitungen kaum 2 % bei Rhodaneisen[1]) und 2/3 % bei Berlinerblau.

Die Methode muss als praktisch brauchbar betrachtet werden und kann gleichzeitig Anspruch darauf machen, zu den wissenschaftlichen klinischen Methoden gerechnet zu werden.

Ob Rhodaneisen oder Berlinerblau den Vorzug verdient, werden weitere Untersuchungen zeigen. Da die Methode trotz des schwierigen Einäscherns des Blutes brauchbar ist, muss deren Anwendung auch bei der Wasser- und Harnanalyse vorteilhaft sein.

---

1) 0,0000005 *g* Fe.

In aller Kürze werde ich die praktische Anwendung der Methode bei der Blutanalyse berühren.

Sie fordert eine genau eingeteilte Pipette mit Einteilung für 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09 und 0,1 *cc*. Die Einteilung muss am liebsten zirkulär und wo möglich mit einem weissen Hintergrunde versehen sein.

Wegen des Einflusses der Dissoziation soll man die Blutmenge am liebsten so variieren, dass die Schichtdicke immer zwischen 5 und 10 *mm* liegt.

Als Leitfaden hierbei kann die Hämoglobinmenge angewendet werden.

Hm.	Blutmenge
100—81	0,05 *cc*
80—61	0,06 «
60—51	0,07 «
50—41	0,08 «
40—31	0,09 «
30—	0,1 «

Das Blut erhält man in reichlicher Menge durch einen tiefen Stich (in den Finger), es darf nicht ausgepresst werden.

Das überflüssige Blut wird aus der Pipette geblasen, deren Spitze abgetrocknet wird, ehe das Blut in den Tiegel ausgeblasen wird. Man spült mit Wasser aus.

Der Einäscherungsprozess ist beschrieben S. 157.

Hat man mehr als 0,05 *cc* Blut angewendet, so multipliziert man die gefundene Schichtdicke mit 5 und dividiert mit der angewendeten Anzahl Kubikzentimeter.

Wir bestimmen das Eisen in Volumprozenten. Wenn man das spezifische Gewicht im Durchschnitt zu 1,050 annimmt, kann man leicht die Gewichtsprozente ausrechnen.

Schichtdicke	Volumprozente	Gewichtsprozente
7,1	0,500	0,0497
5	0,710	0,0706
10	0,355	0,0353

Die Volumprozente findet man, wenn man die Schichtdicke in den Faktor $7{,}1 \times 5 = 35{,}5$ dividiert, die Gewichtsprozente, indem man den Faktor 3532 benutzt. Vermittels Logarithmen ist die Berechnung besonders leicht.

Diese Versuche sind in dem Laboratorium des Hospitals von Baldersgade in Kopenhagen ausgeführt, dessen Chef, dem Oberarzt Dr. med. H. Jacobäus ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Ein Beitrag zur Analyse der Alkaloide.

Von

P. Kley.

(Mitteilung aus dem mikrochemischen Laboratorium in Delft.)

Mit Tafel II und III.

Seit Jahren ist man bemüht gewesen, den allgemein gebräuchlichen Farbenreaktionen auf Alkaloide andere, stichhaltigere und überzeugendere an die Seite zu setzen. Es ist H. Behrens gelungen, alle Farbenreaktionen durch Niederschlags- und Kristallisationsreaktionen zu ersetzen, die in viel höherem Mafse beweisend sind. Ich habe mir die Frage vorgelegt, wie weit man es mit Unterscheidung der Alkaloide ausschliesslich auf Grund ihrer optischen Eigenschaften bringen könnte, und gestatte mir, das eingehaltene Verfahren, sowie die damit erzielten Resultate, im Nachstehenden zusammenzustellen.

Man bedient sich des ebenen Spiegels am Mikroskop und beseitigt alle Kondensorlinsen zwischen Spiegel und Präparat, also auch die Linse, welche sich an der Hülse des unteren Nicol's befindet. Beides hat den Zweck, ausschliesslich mit parallelen Strahlen polarisierten Lichts zu arbeiten, weil es nur unter dieser Bedingung möglich ist, die zweite Dezimale von Brechungsindices mit Sicherheit zu bestimmen.

In Figur I (auf Tafel II) ist der Gang der Strahlen dargestellt bis zum Eintritt in das Präparat. Bei **b** ist der Kondensor entfernt und bei **a** befindet sich an der Hülse des Nicol's ein ebenes Schutzglas. Figur II soll den weiteren Verlauf des Strahlenbündels verdeutlichen, nach seinem Durchgang durch einen linsenförmigen Körper, der sich in einem flüssigen Medium befindet. Figur II **A** entspricht dem Fall, dass der Brechungsindex der eingetauchten Linse grösser ist als der des Mediums, es entsteht alsdann bei **p** ein Brennpunkt. Bewegt man das Mikroskoprohr aufwärts, bis es auf die Ebene **h** eingestellt ist, so nimmt man dabei eine Zusammenziehung der Lichtscheibe nach dem Mittelpunkt des Objekts wahr, dagegen eine Ausdehnung, wenn man das Mikroskoprohr bis zur Einstellung auf die Ebene l senkt. Figur II **B** ist für den entgegengesetzten Fall entworfen, dass der Brechungsindex des Mediums grösser ist als der des Objekts. Die Strahlen werden in diesem Fall divergent, ihre Verlängerung nach abwärts führt zu einem virtuellen Brennpunkt bei **p**. Hebung des Mikroskoprohrs hat jetzt Ausbreitung der Lichtscheibe, Senkung hat Zusammenziehung zufolge.

Arbeitet man mit möglichst parallelen Strahlen, so ist dies einfache Verfahren empfindlich genug, um mit 500—1000facher Vergrösserung zuverlässige Beobachtungen an Kristallen von 3 μ zu gestatten. Am bequemsten arbeitet man mit Vergrösserungen von 150—200. In konvergentem Licht tritt das Verschwinden der Umrisse viel eher ein als bei Anwendung von parallelen Strahlen. Im letzteren Fall muss die Differenz der Indices von Objekt und Medium kleiner gemacht werden als 0,005, um das Objekt zum Verschwinden zu bringen.

Ein Faktor von grosser Bedeutung ist die Farbenzerstreuung von Objekt und Medium. Ist die Farbenzerstreuung des Objekts grösser für Blau als für Rot, und sind die Indices von Objekt und Medium für Gelb gleich gross, so wird man bei Hebung des Mikroskoprohrs einen blauen Ring wahrnehmen, umsäumt mit Rot. Starke Farbenzerstreuung des Mediums kann ähnliche Erscheinungen zum Vorschein bringen, aus diesem Grunde sind derartige Flüssigkeiten auszuschliessen.

Nach dem Obigen kann man aus dem Auftreten von Farben längs den Umrissen eines Kristalls auf Gleichheit der mittleren Brechungsindices von Kristall und umgebender Flüssigkeit schliessen. Kristalle mit allzugrosser Farbenzerstreuung kommen unter den Alkaloiden nicht vor. Auch ist regelmäfsige Linsenform kein notwendiges Erfordernis. Splitter mit zugeschärften Kanten, wie sie bei dem Zerdrücken von Kristallen in Menge erhalten werden, sind ausreichend. Der Ausnahmefall von Spaltstücken mit vertikalen Seitenflächen ist bei Alkaloiden nicht angetroffen worden.

Für isotrope Kristalle reicht man mit den obenstehenden Angaben aus. Mit anisotropen (und hierher gehören alle hier in Betracht gezogenen Alkaloide) ist es anders bestellt, denn hier sind zwei oder drei Indices zu bestimmen.

An optisch einaxigen Kristallen handelt es sich um ω und ε, an zweiaxigen um α, β und γ. Für die theoretische Seite verweise ich auf Lehrbücher der Kristalloptik. Für die Praxis hat man nur mit je zwei Indices zu tun, da β in der Regel wenig von α oder γ abweicht. Ausnahmsweise, zum Beispiel an Spaltstücken von Cinchonin, kommt β zur Geltung, dann ist es aber auch möglich, eine der optischen Axen mit ihren charakteristischen Kennzeichen in das Gesichtsfeld zu bringen.

Übersicht der verwendeten Flüssigkeiten.

	Index	Bemerkungen		Index	Bemerkungen
Tetrachlorkohlenstoff	1,46		*Chinaldin* . .	1,61	
Bucheckernöl . .	1,47		*Monojodbenzol*	1,62	
Xylol	1,49		Chinolin . .	1,62	veränderlich
Cymol	1,49		*α-Monochlornaphtalin* .	1,64	
Cedernöl	1,50	oxydierbar	*α-Monobromnaphtalin* .	1,66	
Pseudokumol . .	1,51		Methylenjodid+ *Monobromnaphtalin*	1,68	veränderlich
Monochlorbenzol .	1,54		Methylenjodid+ *Monobromnaphtalin*	1,70	veränderlich
Nelkenöl	1,54	oxydierbar	Methylenjodid+ *Monobromnaphtalin*	1,72	veränderlich
Nitrobenzol . . .	1,55		*Methylenjodid*	1,74	
Monobrombenzol .	1,56	starkes Lösungsvermögen			
o-Toluidin . . .	1,57	vor Licht zu schützen			
o-Anisidin . . .	1,57				
Monobromphenol .	1,58				
Anilin	1,59	starke Dispersion			
Bromoform . . .	1,59	starkes Lösungsvermögen			

Von allen aufgeführten Flüssigkeiten wurden die Indices mit einem Refraktometer nach Abbe bestimmt. Diejenigen, welche als veränderlich bezeichnet sind, können höchstens einen Monat für zuverlässig gelten. Für die meisten Fälle wird man mit einer Sammlung der *cursiv* gedruckten Flüssigkeiten ausreichen.

Ausführung der Bestimmungen.

Man zerdrücke einen der kleinsten Kristalle auf einem Objektträger, bringe auf die Bruchstücke einen Tropfen von einer der oben genannten Flüssigkeiten, zum Beispiel von α-Monobromnaphtalin, und lege ein kleines Deckglas (3,3 *mm*) auf. Nachdem man für Beleuchtung mit möglichst parallelen Strahlen gesorgt hat, mache man das Feld durch Einschalten des oberen Nicol's dunkel und bringe durch Drehen des Objekttisches eins der Bruchstücke zur Auslöschung. Hiernach wird der obere Nicol ausgeschaltet und man überzeugt sich, ob der Brechungsindex des Kristallbruchstücks in dieser Stellung grösser oder kleiner ist als der des Monobromnaphtalins. Ebenso verfährt man, nachdem das Präparat mit Hilfe des Objekttisches um 90° gedreht ist. Auf diese Weise findet man zum Beispiel an Bruchstücken von Strychnin,

dass der Brechungsindex in der Richtung der Prismenkanten grösser, und senkrecht zu denselben kleiner ist als 1,66. Setzt man die Versuche mit anderen Flüssigkeiten in aufsteigender und absteigender Reihe fort, so findet man Gleichheit der Indices bei 1,73 und bei 1,63. Dies Ergebnis ist in der Tabelle weiter unten ausgedrückt durch: Strychnin 1,73 $\updownarrow$ — 1,63. 0,10.

Der Pfeil gibt die Richtung der Prismenkanten an (nicht immer mit Sicherheit zu erkennen) und zugleich die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichts, entsprechend der kürzeren Diagonale des polarisierenden Nicol's. Die letzte Zahl gibt die Stärke der Doppelbrechung und durch ihr Vorzeichen deren Charakter an. Wurde in der Richtung des Pfeils der grössere Index gefunden, so ist der Kristall optisch positiv, im entgegengesetzten Fall negativ. In zweifelhaften Fällen ist dies leicht mittels eines Gipsplättchens (Rot I. Ordnung) festzustellen.

Hier mögen noch die folgenden Bemerkungen eine Stelle finden.

1. Optisch positiv nennt man einen Kristall, wenn dem ordinären Strahl die grössere Fortpflanzungsschnelligkeit, oder mit anderen Worten der kleinere Brechungsindex, zukommt. Nun lässt ein Nicol nur in der Richtung seiner kürzeren Diagonale Lichtschwingungen durch. Bringt man also die Prismakanten eines einaxigen Kristalls in diese Richtung, wobei derselbe zwischen gekreuzten Nicols dunkel wird, so werden die Schwingungen den Kristall in der Richtung der Prismakanten durchlaufen, entsprechend dem extraordinären Strahl des Kristalls. Ist der zugehörige Brechungsindex der grössere, so ergibt sich der fragliche Kristall als positiv.

2. Für zweiaxige Kristalle ist die Unterscheidung von positiv und negativ nicht ganz zutreffend, man müsste hier auf die optischen Axen zurückgehen. Einfachheitshalber ist auch hier die Unterscheidung von positiv und negativ festgehalten mit Erklärungen für einzelne besondere Fälle. Meistens liegt der Wert von β nahe bei α oder γ, so dass man sich mit der Bestimmung von α und γ begnügen kann. Im Gesichtsfeld finden sich so viele Durchschnitte des dreiaxigen Ellipsoids, dass es nicht viel Zeit und Mühe kostet, den grössten und kleinsten Wert der Indices zu ermitteln. Besitzen die Krystalle gut ausgebildete Spaltungsrichtungen, so können Axenbilder für die Bestimmung herangezogen werden, wie zum Beispiel bei Morphin. Für derartige Fälle sit der Axenwinkel gemessen und in die Tabelle aufgenommen.

Übersichtstabelle.

Strychnos-Alkaloide.

Strychnin	1,73 ↑ — 1,63	+ 0,10		Hin und wieder deutliche Prismen mit gerader Auslöschung.
Bruzin	1,66 — 1,48 ↑	— 0,18		Lange dünne Nadeln, meist gekrümmt und fächerförmig verwachsen. Auslöschung unter 20°. Kleinster Index schwierig zu bestimmen.

Opium-Alkaloide.

Morphin	1,63 — 1,62 ↑	— 0,01	Aus Alkohol, Ammoniak, Natriumkarbonat	Rhombische Tafeln. Schwache Doppelbrechung. Spaltstücke meist gute negative Axenbilder gebend. Axenwinkel nahe an 90°.
Narkotin	1,69 — 1,50 ↑	— 0,19		Löst sich leicht in 1,62 und 1,63. Gute Axenbilder selten, aber charakteristisch. Axenwinkel 10°.
Kodeïn	1,66 — 1,56 ↑	— 0,10		Rhombische Tafeln, löslich in 1,55, 1,56 und 1,59. Geht vielleicht etwas über 1,66 hinaus. Dies bleibt ungewiss, da es Methylenjodid zersetzt. Axenwinkel sehr gross.
Thebaïn	1,69 — 1,63 ↑	— 0,06		Rhombische Tafeln und Prismen. Axenbilder selten. Axenwinkel gross. Wahrscheinlich positiv. Tafeln meist rechteckig, nach den Kanten auslöschend, negativ in der Richtung der längeren Kanten.
Narceïn	1,61 — 1,57 ↑	— 0,04		Indices schwierig zu bestimmen, weil die Breite der Nadeln nur 3 μ beträgt bei 300 μ Länge.
Papaverin	1,68 — 1,62 ↑	— 0,06		Prismen, gerade Auslöschung.
Apomorphin, Sulfat	1,70 ↑ — 1,66	+ 0,04		Prismen, mit gerader Auslöschung.

China-Alkaloide.

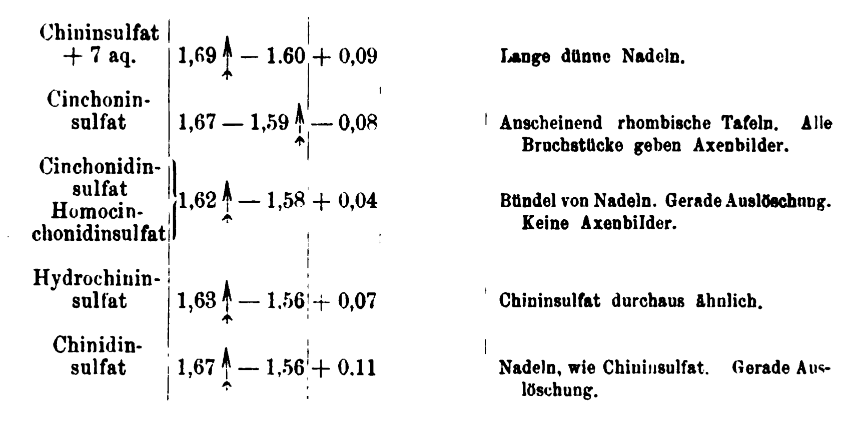
Chinin	1,58 ↑ — 1,57	+ 0,01		Sehr dünne Nadeln. Gerade Auslöschung. In allen Flüssigkeiten mehr oder weniger löslich.
Cinchonin	1,69 ↑ — 1,56	+ 0,13		Prismen. Gerade Auslöschung. Gute negative Axenbilder häufig. Axenwinkel 15°. β öfter zu bestimmen bei 1,60.

Cinchonidin Homocinchonidin	1,68 ↑ — 1,62	+ 0,06		Nadeln, gerade Auslöschung. Axenbilder selten, positiv.
Chinidin	1,70 ↑ — 1,54	+ 0,16	Aus Alkohol oder Wasser	Grosse Prismen. Gerade Auslöschung. Daneben rhombische Tafeln mit guten Axenbildern. Axenwinkel 70°.
Kupreïn	1,64 — 1,62 ↑	— 0,02		Scheinbar rhombische Tafeln, mit Gipsplättchen, monokline Zwillinge. Auslöschung unter 35°. Axenwinkel der monoklinen Komponenten gross.
Chinamin	1,62 ↑ — 1,58	+ 0,04	Aus verdünntem Alkohol	Nadeln. Gerade Auslöschung, positiv. Sehr gute Axenbilder, negativ. Axenwinkel 30°.
Konchinamin	1,60 — 1,58 ↑	— 0,02		Siehe unten, Bemerkungen.
Cinchonamin	1,67 ↑ — 1,61	+ 0,06		Prismen, gerade Auslöschung. Keine guten Axenbilder.

Kokain	1,62 — 1,50 ↑	— 0,13	Aus Alkohol	Prismen, gerade Auslöschung. In den meisten Flüssigkeiten löslich.
Atropin	1,60 — 1,58 ↑	— 0,02		Nadeln und Prismen. Gerade Auslöschung. Gute Axenbilder, negativ. Eine Axe senkrecht zur Spaltfläche. Fällung mit Ätzkali liefert positive Nadeln.
Hyoscyamin	1,60 — 1,58 ↑	— 0,02		Sehr dünne Nadeln.
Hydrastin	1,74 ↑ — 1,56	+ 0,17		Grosse Prismen. Gerade Auslöschung. Grösster Index nicht ganz sicher.
Berberin	1,74 — 1,50 ↑	— 0,24		Prismen, gerade Auslöschung. Grösster Index über 1,74. Starker Dichroismus von hellgelb zu dunkelbraun.
Cytisin	1,73 — 1,64	0,09		Keine charakteristische Kristallform wahrgenommen.
Physostigmin (Eserin)	1,66 ↑ — 1,54	+ 0,12		Vereinzelt gute Axenbilder, positive Axenwinkel 20°.
Akonitin Delphinin	1,57 — 1,56 ↑	— 0,01		Siehe Bemerkungen.
Veratrin	1,55 — 1,52 ↑	— 0,03		Vereinzelt gute Axenbilder.

Kantharidin	1,56 — 1,52 ↑	— 0,04	Grosse Prismen. Sehr gute Axenbilder. Axenwinkel 70⁰.
Piperin	1,70 — 1,55		
Kaffeïn	1,66 — 1,54 ↑	— 0,12	Sehr dünne Nadeln. Auslöschung unter 45⁰. [illegible] vielfach zum Vorschein kommend.
Theobromin	1,74 — 1,51 ↑	< — 0,23	Der eine Index viel grösser als 1,74, der andere schwer zu bestimmen.

Sulfate der China-Alkaloide.



Chininsulfat + 7 aq.	1,69 ↑ — 1.60	+ 0,09	Lange dünne Nadeln.
Cinchonin-sulfat	1,67 — 1,59 ↑	— 0,08	Anscheinend rhombische Tafeln. Alle Bruchstücke geben Axenbilder.
Cinchonidin-sulfat / Homocin-chonidinsulfat	1,62 ↑ — 1,58	+ 0,04	Bündel von Nadeln. Gerade Auslöschung. Keine Axenbilder.
Hydrochinin-sulfat	1,63 ↑ — 1,56	+ 0,07	Chininsulfat durchaus ähnlich.
Chinidin-sulfat	1,67 ↑ — 1,56	+ 0.11	Nadeln, wie Chininsulfat. Gerade Auslöschung.

Bemerkungen.

Für die graphische Darstellung auf Tafel III sind auf der Abszissenaxe die Indices der extraordinären, auf der Ordinatenaxe die Indices der ordinären Strahlen abgesteckt, so dass eine Tabelle mit zwei Eingängen erhalten wurde, die den Ort des gesuchten Alkaloids angeben. Auf der roten Diagonallinie müssten isotrope Alkaloide ihre Stelle finden, man sieht sogleich, dass dieselben bis jetzt fehlen. Der Abstand eines Alkaloids von dieser Linie ist ein Maſs für die Stärke seiner Doppelbrechung. Oberhalb der roten Linie sind die positiven, unterhalb derselben sind die negativen Alkaloide zu suchen. Im allgemeinen sind die Alkaloide einer Familie in so grossen Abständen verteilt, dass ihre Unterscheidung keine Schwierigkeit macht, wie zum Beispiel Morphin, Kodeïn, Narkotin, Narceïn oder Chinin, Cinchonin, Cinchonidin. Wo zwei oder drei zusammenfallen, kann dies auf nahe Verwandtschaft

weisen, wie für die beiden Isomeren Cinchonidin und Homocinchonidin, die vielleicht weniger von einander verschieden sind, als man gegenwärtig annimmt. Dagegen ist das Zusammentreffen von Atropin und Konchinamin als zufällig anzusehen. Anders ist es mit Atropin und Hyoscyamin bestellt. Hier hat man wieder mit zwei Isomeren zu tun, von denen Atropin die racemische Modifikation vorstellt. Leider liefern beide Alkaloide so kleine Kristalle, dass die scharfe Bestimmung der Indices Schwierigkeiten macht, zumal für Hyoscyamin. Wohl gelang es, durch Anwendung des Impfverfahrens [1]), in Hyoscyamin Atropin nachzuweisen, hieraus ist aber nicht mehr zu folgern, als dass im Hyoscyamin des Handels Atropin zugegen ist. Bei den Versuchen mit Akonitin und Delphinin (beide von Merck bezogen) kamen sechsseitige Täfelchen zum Vorschein mit den Indices 1,57 — 156 ↑ — 0,01, anscheinend rhombisch. Daneben im Delphinin viel amorphe Substanz, im Akonitin viele Nadeln, deren Indices grösser waren als 1,57. Mir scheinen die Namen Akonitin, Delphinin, Delphinoidin und Delphinidin etwas voreilig, vermutlich handelt es sich bei diesen Substanzen um Gemenge eines und desselben Alkaloids mit beträchtlichen Mengen von begleitenden Substanzen. Wahrscheinlich würde es auch lohnend sein, der Verwandtschaft von Strychnin und Curarin nachzugehen. Wer es erfahren hat, wie sehr die Kristallisation von Strychnin durch andere Alkaloide, zum Beispiel Bruzin, beeinträchtigt werden kann, wird mir mein Misstrauen zugute halten. Curarin puriss. krist. von Merck war durchaus amorph, hiermit war also kein Aufschluss durch Anwendung der optischen Methode zu gewinnen. Ebenso mussten viele andere Präparate derselben Firma, die als puriss. krist. aufgeführt werden, wie Digitalin, Chelerythrin, Gelsemin, Sabadin, Solanin, Colchicin, als amorph und für die optische Methode unbrauchbar beiseite gelegt werden.

Am Schluss sind noch die Indices von einigen Sulfaten der Chinagruppe angegeben, mit Rücksicht auf die Anwendung für pharmazeutische Zwecke. Man sieht auf den ersten Blick, dass die Einführung von Schwefelsäure die optische Kennzeichnung abschwächt, und dass es also unter allen Umständen wünschenswert sein wird, die freien Basen zur Kristallisation zu bringen. Versuche mit Gemengen von Alkaloiden haben gezeigt, dass es tunlich ist, mehrere Alkaloide neben einander mittels der optischen Methode zu bestimmen.

---

[1]) Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas XX, 2. sér., S. 347.

Über die Anwendbarkeit der Schlösing'schen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen.

Von

Dr. Paul Liechti und Dr. Ernst Ritter.

(Aus der schweizerischen agrikulturchemischen Anstalt in Bern, Vorstand Dr. Paul Liechti.)

Unsere unter obigem Titel erschienene Abhandlung[1]) veranlasst Th. Pfeiffer zu einer Rückäusserung[2]) über den gleichen Gegenstand, auf die wir im Nachstehenden etwas näher eingehen wollen. Die Beweggründe hierzu sind folgende.

In ihrer ersten Mitteilung[3]) behaupten Pfeiffer und Thurmann, dass bei der Salpetersäurebestimmung nach Schlösing in Gegenwart von Harnstoff oder Ammoniumverbindungen nicht nur Stickoxyd sondern auch elementarer Stickstoff gebildet werde, und dass infolge dessen die Resultate zu niedrig ausfallen.

Wir dagegen konnten, in Übereinstimmung mit anderen Forschern, nachweisen, dass diese Ansicht eine unzutreffende ist, und haben in einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Objekten gezeigt, dass einerseits eine Bildung von freiem Stickstoff nicht eintritt, und anderseits der vorhandene Nitratstickstoff bis auf einen zu vernachlässigenden Fehlbetrag sich wiederfindet.

Daraufhin stellte Pfeiffer neuerdings Versuche unter Zusatz von Harnstoff und Ammoniumsulfat an und gab nun zu, dass seine früher aufgestellte Behauptung hinsichtlich der Bildung von elementarem Stickstoff eine irrige war. Nichtsdestoweniger weisen aber seine neuen Analysen Fehlbeträge von 7, beziehungsweise 11,6 % auf. Eine Erklärung für diese Tatsache vermag Pfeiffer nicht zu geben, sieht sich aber veranlasst, darauf hinzuweisen, dass auch bei unseren Versuchen die Gegenwart grösserer Mengen von Ammoniak-, respektive organischen Stickstoffverbindungen auf die Resultate der Nitratstickstoffbestimmungen einen vermindernden Einfluss ausüben.

Eine Verwendung unserer Versuchsresultate in diesem Sinne müssen wir entschieden ablehnen und wir machen diesbezüglich auf das Folgende aufmerksam.

---

1) Diese Zeitschrift **42**, 205 (1903).

2) Diese Zeitschrift **42**, 612 (1903).

3) Landwirtschaftliche Versuchsstationen **46**, 1 (1896).

Pfeiffer fasst unsere Versuche in einer Tabelle zusammen. Zu dieser muss vor allem bemerkt werden, dass sie unvollständig ist, denn es fehlen die Versuche mit reinem Ammonnitrat, Erde, Harnstoff, Kuhharn, Mistjauche und Stallmist. Sodann sollten bei den Versuchen mit Menschenharn nur diejenigen in Berücksichtigung gezogen werden, bei welchen die schliesslich als beste empfohlene Vorbereitungsmethode (Fällung mit Bleiessig et cetera) Anwendung gefunden hat. Des weiteren ist die von Pfeiffer aus der Tabelle gezogene Schlussfolgerung: »Aus diesen Zahlen ergibt sich meines Erachtens ebenfalls, dass die Gegenwart von Ammonium-, respektive organischen Stickstoffverbindungen auf die Resultate der Salpetersäurebestimmungen nach Schlösing einen vermindernden Einfluss ausübt« nicht zutreffend. Aus den Resultaten kann nur geschlossen werden, dass die Anwesenheit fremder Körper (ob stickstoffhaltig oder stickstofffrei, ob organisch oder anorganisch, ist unentschieden) überhaupt einen vermindernden Einfluss auf die Resultate ausgeübt hat. Die Grösse des Fehlbetrages schwankte bei unseren Versuchen innerhalb der Grenzen von 0,1—3,6 %. Pfeiffer findet dagegen bei seinen neuen Versuchen mit Harnstoff[1]) und Ammoniumsulfat Differenzen von 7—11,6 %, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass diese Zusätze bedeutend grösser waren als bei unseren Versuchen.

Um einen einwandfreien Vergleich mit diesen neuen Versuchen Pfeiffer's zu ermöglichen, haben wir dieselben mit gleichen Mengen Harnstoff und Ammoniumsulfat wiederholt und sind dabei zu den in nachstehenden Tabellen niedergelegten Resultaten gelangt.

Tabelle I.

Versuchs-Nummer	Verwendet		Gefunden		N
	KNO_3-Lösung	N	NO 0° 760 *mm*	N	
	entsprechend		entsprechend		
	cc	*g*	*cc*	*g*	%
1	44	0,022	34,52	0,02167	98,5
2	44	0,022	34,68	0,02177	98,9
			Mittel	0,02172	98,7

1) Schlösing, welcher den Einfluss von Harnstoff ebenfalls studiert hat, gelangte bei annähernd gleichem Verhältnis zwischen Nitrat und Harnstoff zu Resultaten, die wohl mit den unsrigen, nicht aber mit denjenigen Pfeiffer's übereinstimmen.

Tabelle II.

Versuchs-Nummer	Verwendet			Gefunden		
	KNO$_3$-Lösung	N	$(NH_4)_2SO_4$	NO 0° 760 *mm*	N	N
	entsprechend			entsprechend		
	cc	*g*	*g*	*cc*	*g*	%
3	44	0,022	2	34,20	0,02146	97,6
4	44	0,022	2	34,09	0,02140	97,3
5	44	0,022	2	34,25	0,02150	97,7
6	44	0,022	2	34,37	0,02157	98,0
				Mittel	0,02148	97,7

Tabelle III.

Versuchs-Nummer	Verwendet			Gefunden		
	KNO$_3$-Lösung	N	$CO(NH_2)_2$	NO 0° 760 *mm*	N	N
	entsprechend			entsprechend		
	cc	*g*	*g*	*cc*	*g*	%
7	36,4	0,0182	0,5	28,08	0,01762	96,8
8	36,4	0,0182	0,5	28,02	0,01759	96,7
9	36.4	0.0182	0,5	28,01	0,01758	96,6
10	36,4	0,0182	0,5	28,10	0,01764	96,9
11	36,4	0,0182	0,5	27,91	0,01752	96,3
12	36,4	0,0182	0,5	28,24	0.01772	97.4
				Mittel	0.01761	96,8

Bezüglich der Ausführung der Analysen bemerken wir, dass Ammoniumsulfat, beziehungsweise Harnstoff, in fester Form zu den im Entwicklungskölbchen befindlichen Nitratlösungen gegeben wurde, und dass dann die Entlüftung ohne Alkalizusatz erfolgte.

Die Prüfung der gemessenen Gasmengen ergab, dass sie lediglich aus Stickoxyd bestanden, abgesehen von dem schon früher erwähnten minimalen, unabsorbierbaren Gasrest.

Aus der Vergleichung der Mittelwerte ist zu ersehen, dass die Anwesenheit von Ammoniumsulfat eine Erniedrigung des Resultates um 1 %, die Anwesenheit von Harnstoff eine solche um 1,9 % bewirkte.

In Bestätigung unserer früheren Versuche konstatieren wir auch hier wieder, dass die verwendeten Zusätze der Brauchbarkeit der Methode keinen Eintrag getan haben, trotzdem jene bedeutend grösser gewesen sind als früher.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir die tatsächliche Bedeutung dieser Prozentzahlen ins richtige Licht setzen, und zwar geschieht dies am besten an einem Beispiel. Wir wählen hierzu aus den von uns untersuchten und praktisch in Berücksichtigung fallenden Stoffen ein Objekt, das den höchsten Salpetersäuregehalt und daneben für die Bestimmung noch besonders ungünstige Verhältnisse aufweist.

Bei Versuch Nr. 52 [1]) fanden wir in 100 *cc* Harn 0,00326 *g* Nitratstickstoff. Nehmen wir an, bei der Analyse seien nicht 100 % des vorhandenen Nitratstickstoffs, sondern bloss 95 % gefunden worden, wie es laut Tabelle X im Mittel der Fall war, so wäre der wahre Gehalt 0,00343 *g* in 100 *cc*. Die Differenz beträgt somit 0,00017 *g*.

Bei allen anderen praktisch wichtigen, von uns untersuchten Stoffen stellt sich das Resultat wegen des geringeren Salpetersäuregehaltes noch bedeutend günstiger.

Es ist uns unverständlich, wie man eine Methode, die gestattet, in einer Substanz, die nur Bruchteile eines Prozentes des zu bestimmenden Körpers enthält, und bei der man nicht mehr als die einigen Milligrammen dieses Körpers entsprechende Substanzmenge anwenden darf und dabei dennoch 95 und mehr Prozent zurückfindet, abfällig beurteilen kann. Befinden wir uns also in Bezug auf das oben Gesagte durchaus im Widerspruch mit Pfeiffer, so können wir andererseits unserer Befriedigung Ausdruck geben, dass er nunmehr im Gegensatz zu seinen früheren Angaben zugibt, dass bei Zusatz von Harnstoff oder Ammoniumsulfat eine Bildung von elementarem Stickstoff nicht stattfindet und dass er somit die früher von ihm aufgestellte Erklärung nicht mehr aufrecht erhält.

Gleichzeitig stellen wir fest, dass aus den bei den früheren und jetzigen Versuchen mit Harnstoff-Salpetermischungen erhaltenen Zahlenwerten hervorgeht, dass Pfeiffer jetzt, wenn auch zu niedrige, so doch konstante Resultate erzielt hat.[2])

[1]) Diese Zeitschrift **42**, 225 (1903).

[2]) Unter Anwendung von ungefähr gleichen Mengen Nitratstickstoff standen bei den früheren Parallelversuchen die zurückgefundenen Stickstoffmengen in dem Verhältnis wie 100 : 94,8 : 98,7, bei den neuen Versuchen wie 99,7 : 99,4 : 99,7 : 100 : 99,7.

Über die von ihm früher erhaltenen Resultate mit Harn-Salpetermischungen äussert sich Pfeiffer in seiner Entgegnung nicht mehr speziell, vermutlich deshalb, weil er den Grund der hierbei erhaltenen Ergebnisse auf die Anwesenheit von Amid-, beziehungsweise Ammoniumverbindungen zurückführt, und es erscheint deshalb die Annahme berechtigt, dass er auch bei Wiederholung obiger Versuche eine Bildung von freiem Stickstoff nicht mehr hätte konstatieren können.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Schranz.

Von Büchern über analytische Chemie liegt wiederum eine Anzahl vor.

Das erst vor kurzem in zweiter Auflage erschienene kurze Lehrbuch der analytischen Chemie von F. P. Treadwell[1]) ist in seinem ersten, die qualitative Analyse umfassenden Bande nunmehr in dritter Auflage ausgegeben. Indem ich mich auf das über die früheren Auflagen Gesagte beziehe, möchte ich bei dieser Gelegenheit namentlich hervorheben, dass der Verfasser in den einleitenden Kapiteln die allgemeinen Grundlagen der analytischen Chemie aus den Prinzipien der theoretischen Chemie im neueren Sinne in sehr klarer Weise entwickelt und diese Auffassung in dem ganzen Werke in konsequenter Weise zur Anwendung bringt. Die bei dem Gang der Analyse gegebenen Tafeln sind mit Absicht knapp gehalten, da sie nur die Idee der Trennungen veranschaulichen, nicht aber alle Einzelheiten, auf die zu achten ist, berücksichtigen sollen. Hierauf ist dagegen in dem eigentlichen Texte gebührende Rücksicht genommen.

Von dem Traité d'analyse des substances minerales von Adolphe Carnot[2]), dessen ersten die allgemeinen Methoden be-

[1]) Leipzig und Wien, Franz Deuticke 1904.

[2]) Paris. Vve Ch. Dunod 1904.

handelnden Band ich seinerzeit besprochen habe[1]), ist nun der zweite, die Analyse der Metalloide umfassende Band erschienen.

Abweichend von der sonst meist üblichen Behandlungsweise, hat der Verfasser die Materie nach den einzelnen Elementen geordnet besprochen und dabei die qualitativen Reaktionen und Nachweisungsverfahren, sowie die quantitativen Bestimmungen und Trennungen behandelt. Es sind nicht nur neben den häufiger vorkommenden auch die seltenen Elemente, zum Beispiel Argon, Neon, Krypton, Xenon, Helium, aufgenommen sondern es sind auch bei den einzelnen Elementen alle irgend in Betracht kommenden Verbindungen, zum Beispiel bei Sauerstoff auch das Ozon, bei Wasserstoff und Sauerstoff ausser Wasser auch das Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Bei Kohlenstoff ist die ganze Elementaranalyse, die Brennstoffuntersuchung etc. besprochen. Der zweite Band schliesst sich somit in Bezug auf die ausführliche Behandlung des Stoffs durchaus dem ersten an. Bei den quantitativen Methoden hat der Verfasser die von ihm erprobten in erster Linie aufgenommen, überhaupt treten natürlich die in Frankreich üblichen Methoden in den Vordergrund. Das Buch nimmt überall auf die Bedürfnisse der Industrie, Landwirtschaft und Hygiene Rücksicht.

K. A. Redlich[2]) hat eine Anleitung zur Lötrohranalyse, die bereits in zweiter Auflage vorliegt, veröffentlicht. Das kleine, 32 Seiten umfassende Heftchen beschreibt die Gesamtheit der Reaktionen auf trockenem Wege und die darauf gegründete Untersuchung von Mineralien etc. in klarer, leicht verständlicher Weise. In einem Anhang sind einige zur Mineraluntersuchung geeignete, mikroskopisch-chemische Untersuchungsmethoden beschrieben.

Praktische Übungen in der Maſsanalyse ist der Titel einer Anleitung zur Erlernung der Titriermethode von Clemens Winkler[3]), welche vor kurzem in dritter Auflage erschienen ist. Winkler ist schon mit der ersten Auflage dieses Buches wieder zu dem alten, auf das Äquivalent begründeten System titrimetrischer Normallösungen zurückgekehrt.[4]) Es ist dies um so mehr zu begrüssen, als der seinerzeit ganz zurückgedrängte Begriff des Äquivalentes in Folge der neueren physikalisch-chemischen Richtung der Anschauungsweise wieder durchaus

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 679.

[2]) Leoben, Ludwig Nüssler 1903.

[3]) Leipzig, Verlag von Arthur Felix 1902.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 486.

in Aufnahme gekommen ist, so dass nicht mehr an einen unbekannten Begriff angeknüpft werden muss.

Die Behandlung des ganzen Gegenstandes, die Beschreibung der Apparate, Lösungen und Methoden sind überall klar und verständlich und lassen die reiche Erfahrung des Verfassers erkennen, der grundsätzlich nur Selbsterprobtes aufgenommen hat. Im Gegensatz zu manchen anderen Werken über Maſsanalyse beschränken sich die gewählten Beispiele auf solche Fälle, die sich in der Tat wesentlich auf maſsanalytische Bestimmung gründen. Dem in erster Linie didaktischen Zweck des Buches entsprechend ist der Hauptwert überall auf die Beschreibung der Methode an sich gelegt, während die Angaben der bei der praktischen Anwendung in besonderen Fällen speziell zu berücksichtigenden Verhältnisse zurücktreten.

G. Vortmann's Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse[1]) einschliesslich der Elektrolyse sind in zweiter Auflage erschienen. Ich kann hinsichtlich dieser nur wiederholen, was ich seinerzeit bei Besprechung der ersten Auflage sagte, dass die Beispiele nichts wesentlich neues bringen aber zweckentsprechend ausgewählt und überall mit klaren, knappen Ausführungsvorschriften versehen sind.

Camille Poulenc[2]) hat unter dem Titel: »Les Nouveautés chimiques pour 1903« eine Übersicht über neu vorgeschlagene chemische Laboratoriumsapparate veröffentlicht, die einen guten Überblick bietet und namentlich viele speziell analytischen Zwecken dienende Instrumente und Apparate beschreibt.

Im Anschluss hieran sei erwähnt, dass das Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen von Otto Vogel[3]), von dem bis jetzt zwei Jahrgänge 1900 und 1901 vorliegen, in jedem Band eine, allerdings nur kursorische Übersicht der für auf dies Spezialgebiet sich beziehenden analytisch-chemischen Methoden gibt.

Destillationsvorrichtungen. Über Vakuumdestillation berichten E. Fischer und C. Harries[4]).

Während man im Laboratorium häufiger bei einem Druck von 20 *mm* arbeitet, wird ein stärkeres Vakuum nur selten angewandt,

[1]) Leipzig u. Wien, Franz Denticke 1904 (die Anmerkung: diese Zeitschrift **42**, 521 ist dahin zu berichtigen, dass ich **38**, 521 die erste Auflage des jetzt besprochenen Werkchens, nicht die der Übungsaufgaben besprochen habe).

[2]) Paris, J.-B. Baillière et Fils 1903.

[3]) Düsseldorf, Kommissionsverlag von Bergel.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 2158.

obgleich Krafft und dessen Schüler nachgewiesen haben, dass bei einer Verminderung des Druckes um weitere 15 *mm*, auf sogenanntes Kathodenvakuum, bei einer ganzen Reihe von Substanzen die Siedepunkte um 70—105^{0} fallen. Verschiedene Apparate, zum Beispiel die von Krafft[1]) und Kahlbaum[2]), eignen sich dann recht gut, wenn bei reinen Substanzen die Tension der Dämpfe bei der Temperatur der gewöhnlichen Kühlvorrichtungen genügend klein ist, nicht aber, wenn Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten vorhanden sind oder bei der Destillation entstehen. Ebenso macht sich ein ungenügendes Schliessen der Apparatenteile in manchen Fällen unangenehm fühlbar. Alle diese Schwierigkeiten haben die Verfasser durch Konstruktion eines neuen Destillationsapparates beseitigt, und zwar durch Anwendung einer stark wirkenden, durch einen Elektromotor getriebenen Luftpumpe, einer sogenannten »Geryk«-Vakuumpumpe (Fleuss' Patent) und durch Einschaltung einer Kühlvorlage, welche in einem Dewar'schen Gefässe mit flüssiger Luft steht.

Ohne eine geauere Beschreibung bringen zu wollen, sei hier nur die Zusammensetzung der einzelnen Apparatenteile kurz mitgeteilt. Der Siedekolben ist mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, und dieser mündet in einen Vorstoss nach Thorne[3]) mit vier Hähnen. An den Vorstoss ist eine Vorlage für das Destillat und die Kühlvorlage mit Dewar'schem Gefässe für Gase und Dämpfe angeschlossen. Dieser Kühlvorlage folgt ein ⊃┼-förmiges Rohr, dessen unteres Ende mit der Luftpumpe verbunden wird. Die vier Verzweigungen des Rohres sind mit je einem Hahn versehen; von den Gabelenden ist das untere mit einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer, das obere mit einem Volumenometer nach Mac Leod verbunden, um Drucke unter 1 *mm* messen zu können.

Einen leicht herzustellenden Vakuumfraktionierapparat beschreibt Rud. L. Steinlen[4]). Der Verfasser benutzt eine auf einer Unterlage ruhende Glasglocke, die oben durch einen einfach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Seitlich, nahe dem unteren Rand der Glocke, befindet sich eine zweite, durch einen einfach durchbohrten Stopfen verschlossene Tubulatur. In den oberen Stopfen ist ein Hahnrohr eingeführt, dessen unteres Ende im Innern der Glocke seitlich gebogen ist, um die destillierte Flüssigkeit in Probiergläsern

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2583; **29**, 1316.

2) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 58; **35**, 59.

3) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 198.

4) Chemiker-Zeitung **22**, 157.

aufzufangen, welche in einem ringförmigen Gestell in der Glocke kreisförmig angeordnet sind. Das Hahnrohr lässt sich in dem Stopfen drehen: se ist am oberen Ende erweitert und mit einem Glasstopfen versehen, in den der Vorstoss eines Kühlers, sowie ein Hahnrohr eingeschmolzen sind. Dieses ist durch einen Schlauch mit dem oberen senkrechten Stück eines ⊢-Rohres verbunden. Der wagerechte Teil des letzteren wird mit der Pumpe, der untere senkrechte Teil durch Schlauch und Hahnrohr mit dem unteren Tubulus der Glocke verbunden, so dass diese auch allein und ebenso der Kolben allein ausgepumpt werden können.

Substanzen, die unter gewöhnlichem Druck bereits bei gelinder Wärme zersetzt werden, lässt Steinlen aus einem Hahntrichter in den evakuierten Destillationskolben einfliessen.

Zur fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum bedient sich G. Oddo[1]) einer kleinen Vorrichtung, die aus einem ⊣ (a, A, b) förmigen Rohr besteht, dessen Teil A mit dem ausgezogenen Ende des Kühlers zu verbinden ist. a und b führen zu Gefässen, die mit der Pumpe verbunden sind. Will man in dem einen oder dem anderen Gefäss eine Fraktion auffangen, so neigt man das betreffende Gefäss. Durch Verbindung von a und b mit zwei weiteren Verteilungsröhren lassen sich auch 4 Fraktionen einzeln auffangen.

Eine Vorlage zur fraktionierten Destillation von M. H. Palomaa[2]) bietet die Neuerung, dass die Vorlagen, welche unter einer evakuierten Glocke in kreisrunder Anordnung auf einer Unterlage befestigt sind, durch magnetische Einwirkung ausgewechselt werden. Zu diesem Zwecke befindet sich unter dem Tubulus der Glocke auf einem Stab ein kleiner Auffangetrichter mit seitlichem Abflussröhrchen, an dem eine Magnetnadel befestigt ist. Durch einen Magneten, den man ausserhalb der Glocke wirken lässt, lässt sich die Nadel und mit dieser der kleine Trichter von Vorlage zu Vorlage drehen. Der Apparat ist von der Firma M. Kaehler und Martini zu beziehen.

Eine Abänderung des Hempel-Aufsatzes[3]) beschreibt Wilhelm Hirschel[4]). Der schon unter gewöhnlichen Umständen häufig auftretende

---

[1]) Gazz. chim. ital. **29**, 2. Vol. 355; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 37.

[2]) Chemiker-Zeitung **26**, 337.

[3]) Diese Zeitschrift **20**, 502.

[4]) Österr. Chemiker-Zeitung **3**, 517.

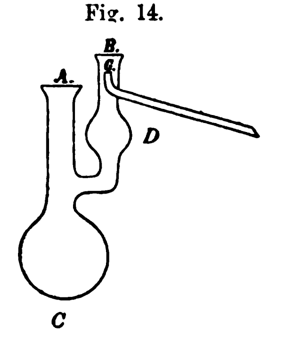
Nachteil des Hempel-Aufsatzes, dass sich die Flüssigkeit in dem Rohr häufig staut, kommt noch mehr bei der Vakuumdestillation vor.

Der Verfasser hat diesen Übelstand dadurch vermieden, dass er den Hempel'schen Aufsatz im oberen, 20 *mm* weiten Teile mit einer, an der Wandung anliegenden Platindrahtspirale versieht. Auf dieser liegen die Perlen auf. Der untere Teil der Hempelröhre ist etwas dünner, muss aber mindestens 15 *mm* weit sein. Die den Perlen anhaftende Flüssigkeit der höchsten Fraktion kann man, ohne den Apparat aus einander nehmen zu müssen, dadurch zurückgewinnen, dass man Äther durch denselben destilliert. Letzterer wird dann durch Evakuieren von den Perlen weggenommen.

Zur Destillation unter stark vermindertem Druck mit einer Wasser-Quecksilberluftpumpe beschreibt L. T. C. Schey[1]) einen Apparat, bei welchem der Destillationskolben mit der Vorlage direkt verschmolzen ist, so dass eine Verbindung mittels Stopfens vermieden wird. Die Anfertigung ist der Firma Dr. H. Geissler, Nachfolger Fr. Müller in Bonn übertragen.

Um stark rauchende Flüssigkeiten unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum ohne Belästigung destillieren zu können, hat O. Eberhard[2]) eine Vorlage konstruiert, auf welche ich, ebenso wie auf einen Kühler zur Benutzung bei der fraktionierten Destillation kleiner Substanzmengen, hier nur verweisen kann.

Fig. 14.



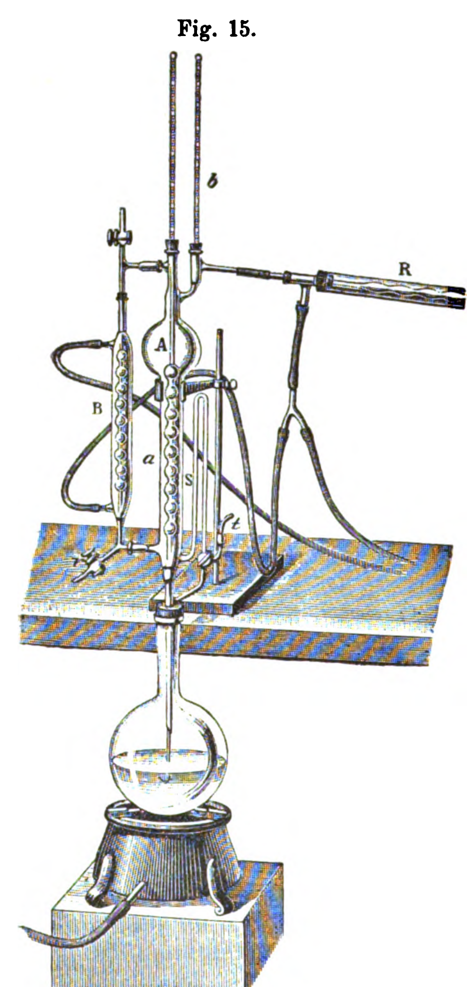
Eine modifizierte Kolbenform für Vakuumdestillation, welche aus Fig. 14 ersichtlich ist, beschreibt Alfr. Wogrinz[3]). Die Konstruktion bedarf keiner weiteren Beschreibung, es sei hier darauf hingewiesen, dass der seitliche Ansatz vor allen Dingen ein Herausspritzen der Flüssigkeit vermeiden soll. Dieser Übelstand des Spritzens zeigt sich insbesondere bei hoch siedenden, noch feuchten Flüssigkeiten. D kann auch noch mit Glasperlen gefällt oder mit einem Platindrahtnetz versehen werden, wodurch die Vorrichtung noch besser wirkt, da eine geeignete Dephlegmation erzielt wird.

---

1) Chemiker-Zeitung **22**, 61.
2) Chemiker-Zeitung **20**, 39.
3) Österr. Chemiker-Zeitung **2**, 336.

Einen neuen Apparat zur fraktionierten Destillation im Laboratorium wie in der Industrie beschreiben A. Tixier, Chenal-Ferron-Douilhet et Cie.[1]) Der Apparat, welcher von grösster Wirksamkeit sein soll, ist in Figur 15 abgebildet. Er besteht aus dem Analysator a mit der Kugelröhre A, welche er mantelartig umschliesst, und dem Kühler B. Das Kugelrohr reicht mit seiner unteren Verlängerung in den Destillationskolben und steht oben durch den seitlichen Ansatz mit dem Kühler B in Verbindung. Dieser ist ferner durch sein unteres Ende mit a verbunden. a ist oben mit zwei Thermometern versehen und steht mit einem Liebig'schen Kühler R in Verbindung, ein Heber S, ist am unteren Teil von a angeschmolzen. Er ist mit einem Dreiweghahn versehen und bietet eine Verbindung des das Kugelrohr A umgebenden Mantelraumes a mit dem Destillationskolben.

Fig. 15.



Der Apparat kann, je nach der benutzten Kühlung, verschieden funktionieren. Entweder kühlt man so stark, dass im Kühler B der Dampf vollständig verflüssigt wird, sich in a ansammelt, hier aber durch die Wärme des Kugelrohres A so weit erwärmt wird, dass die leicht flüchtigsten Teile übergehen können,

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) 17, 392.

oder man reguliert das Kühlwasser der Art, dass nur ein Teil der Dämpfe im Kühler kondensiert wird. Die nicht kondensierten Dämpfe werden dann gezwungen, in Blasen die in a stehende Flüssigkeitssäule zu passieren, ehe sie in den Liebig'schen Kühler gelangen. Den kleinen Heber S lässt man so in Funktion treten, dass die in a gesammelte Flüssigkeit langsam nach dem Destillationskolben zurückfliessen kann.

Eine Vorlage zur Wasserdampfdestillation von Ölen beschreibt A. Junghahn.[1]) Der Verfasser benutzt ein becherförmiges Gefäss mit ziemlich weit oben eingesetztem, seitlichem Tubulus, seitlichem Ansatz und einem Ausguss. In den Tubulus ist mittels Stopfens ein heberförmig gebogenes Rohr mit dem langen Schenkel nach innen bis fast auf den Boden reichend eingesetzt. An seinem höchsten Punkte hat es ein nach oben führendes, offenes Ansatzröhrchen. Sein kurzer, abwärts gerichteter Schenkel wird mit einem Kautschukschlauch verbunden.

Wenn die Mischung von Öl und Wasser im Becherglas so hoch gestiegen ist als der höchste Punkt des Heberrohres, so fliesst, wie bei der alten Florentiner Flasche, das Wasser in dem Mafse ab, als neues Destillat zufliesst. Will man am Schluss Wasser und Öl trennen, so wird die obere Verzweigung des Rohres durch den Finger geschlossen und das Becherglas etwas geneigt. Dann fliesst das Wasser durch Heberwirkung ab. Die Vorlage vertritt also auch die Stelle eines Scheidetrichters, sie ist oben durch einen Deckel verschlossen, in dessen seitliche Einbuchtung das Rohr des Kühlers eingeführt wird.

Zur Destillation von Äther benutzt G. Ambühl[2]) eine Vorrichtung mit Quecksilberverschluss. Der Destillationskolben des Apparates ist oben mit einer den Hals umfassenden Rinne versehen. In diese ist der untere glockenförmige Teil eines Zweikugelaufsatzes eingesetzt, der freie Raum der Rinne wird mit Quecksilber gefüllt. Die oberste Kugel des Aufsatzes besitzt, genau wie bei dem Reitmair'schen Destillationsaufsatze[3]), ein inneres, hakenförmig gebogenes Röhrchen, das nach aussen mit dem inneren Rohr eines Liebig'schen Kühlers verschmolzen ist. Eine Kork- oder Kautschukverbindung wird also bei dem ganzen Apparat

---

1) Chemiker-Zeitung **21**, 669.
2) Chemiker-Zeitung **24**, 464.
3) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 582.

vermieden und eine Verunreinigung des Äthers durch derartige Verbindungen ist ausgeschlossen.

Einfache Rückflusskühlvorrichtungen beschreibt P. Cazeneuve.[1]) Sie bestehen im wesentlichen in einem auf den Siedekolben aufgesetzten Trichter, in welchen ein mit Wasser gefüllter Rundkolben eingesetzt ist, an dessen Aussenfläche sich die Dämpfe kondensieren.

Will man das im Kolben befindliche Wasser erneuern, so wendet man statt eines einfachen Rundkolbens einen Destillationskolben mit seitlichem Ansatz am Halse an und leitet durch ein bis auf den Boden gehendes Rohr Wasser ein, welches durch das Ansatzrohr abfliesst.

Will man bei Ätherextraktionen eine noch bessere Kühlwirkung erzielen, so setzt man die eben beschriebene Vorrichtung auf eine ziemlich weite, unten zu einer Kugel erweiterte Röhre, welche oberhalb der Kugel mit einem Bleirohr spiralförmig dicht umwickelt ist. An die Kugel schliesst sich nach unten ein engeres Rohr an, das in den Stopfen des auf dem Siedekolben sitzenden, die zu extrahierende Substanz enthaltenden, mit innerem Heber versehenen Extraktionsrohres eingeführt ist. Das Bleirohr ist von Wasser durchflossen, welches sodann in den in dem Trichter befindlichen Kolben fliesst.

Extraktionsapparate. Eine Anordnung, die der Verfasser als eine Abänderung des von Wiley[2]) angegebenen Apparates bezeichnet, beschreibt A. Ch. Gregoire.[3]) Die Vorrichtung besteht aus einem äusseren zylindrischen Glas, in welches durch Metallfassung ein Kühler mit innerer Wasserzirkulation eingesetzt ist. Derselbe ist unten konisch geformt, so dass das Extraktionsmittel von der Spitze aus in ein unter dieser befindliches Becherchen mit Soxhlet'schem Heberrohr eintropfen kann. Unter dem Becherchen befindet sich ein kleines Gefässchen, in welches die mit Fett beladene Extraktionsflüssigkeit fliesst. Die einzelnen Teile sind in passender Form verbunden und so in den oberen Teil eines Zylinders gesetzt, dass die Extraktionsflüssigkeit mittels eines kleinen Spiritusbrenners, auf welchem der Zylinder ruht, zum lebhaften Sieden erhitzt werden kann.

Auch Radermacher[4]) beschreibt eine neue Vorrichtung. Dieselbe unterscheidet sich von dem Soxhlet'schen Apparat dadurch.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3 série) **25**, 476.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 586.
[3]) Bull. de l'assoc. belge des chimistes **9**, 318.
[4]) Chemiker-Zeitung **26**, 1177.

dass statt des Dampfzuleitungsrohres ein äusserer Mantel vorhanden ist, der oben durch mehrere Öffnungen mit dem Gefässe für die Extraktionshülse in Verbindung steht. Die Extraktion vollzieht sich vermöge dieser Anordnung bei höherer Temperatur und verläuft dadurch schneller.

M. Hagen[1]) beschrieb vor schon etwas längerer Zeit eine Vorrichtung von der Form des alten Soxhlet'schen Apparates, der jedoch nach oben verlängert ist, so dass ein unten geschlossenes, oben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehenes Rohr eingesetzt werden kann, das als Innenkühler benutzt wird. Die Bohrungen dienen zum Einsetzen von Zu- und Abflussrohr. Ein seitliches Röhrchen an dem oberen Teil des verlängerten Stückes dient zur Luftzirkulation. Die Dichtung des Apparates mit dem Destillierkolben geschieht durch Quecksilber, letzterer ist daher mit einer passenden Rinne versehen.

Hagen beschreibt an gleicher Stelle noch einen zweiten Apparat von anderer Form mit seitlichem Stutzen. Mit diesem kann, nach beendeter Extraktion, der Extraktionskolben verbunden werden, um den Äther abzudestillieren.

Einen Extraktionsapparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren gibt auch Alfred Chatelan an.[2]) Der Apparat lehnt sich an die Formen an, die einerseits Ed. Thorn[3]), andererseits R. Wollny[4]) früher beschrieben haben. Sämtliche Verbindungen sind durch Glasschliffe hergestellt.

Auf dem Siedekolben sitzt ein weites Glasrohr, das mit seitlichen Einbiegungen versehen ist, oben einen Schlangenkühler trägt und in das oben seitlich ein, mit einer nach oben geöffneten, trichterförmigen Erweiterung versehenes, horizontales Rohr eingesetzt ist, welches sich nach aussen fortsetzt und dort mit einem Hahn verschliessbar ist. Auf die Einbiegungen des Glasmantels wird ein, die zu extrahierende Substanz enthaltendes, mit Heberröhrchen versehenes Gefässchen gehängt. In letzteres tropft die Extraktionsflüssigkeit von dem unteren Ende der Kühlerröhre. Diese ist etwas seitlich umgebogen, so dass sie beim Drehen des Kühlers um seine Vertikalachse über den Trichter des seit-

---

[1]) Chemiker-Zeitung **19**, 2003.

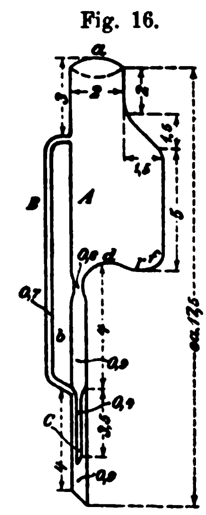
[2]) Chemiker-Zeitung **25**, 612.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 98.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 47.

lich eingesetzten Rohres geführt werden kann. Diese Stellung gibt man dem Kühler, wenn nach beendeter Extraktion abdestilliert werden soll.

Fig. 16.



Einen kleinen Extraktionsapparat, der insbesondere zur Untersuchung von Butter dienen soll, beschreibt Janke.[1]) In Figur 16 ist die Vorrichtung dargestellt. Sie fasst bequem 10 *g* Butter und ist rechts ausgebaucht. Die Ausbauchung ist flach, so dass der Apparat beim Wägen aufgelegt werden kann. Die Mafse sind in der Zeichnung in Zentimetern angegeben. In die Verengerung kommt entfettete Filtermasse zu liegen, die zweckmäfsig ziemlich fest eingeschoben wird. Baumwolle kann gleichfalls gut verwendet werden. Die Fettbestimmungen geschehen durch Differenzwägungen, die unlöslichen Rückstände können für andere Untersuchungen Verwendung finden. Ausser zur Untersuchung von Butter kann der Apparat auch für andere Substanzen wie Gewürzpulver, Tee, Tabak, Kakao, Schokolade etc. benutzt werden.

Zur Extraktion von Flüssigkeiten benutzt E. Diepolder[2]) eine Modifikation des von Schwarz[3]) beschriebenen Apparates. Der Verfasser benutzt, um dem Extraktionsmittel einen möglichst langen Weg zu geben, einen hohen, offenen Zylinder mit seitlichem Ansatz, der die Extraktionsflüssigkeit einem seitlich angeordnetem Kölbchen zuführt. Dieses hat ausserdem Verbindung mit einem ⊣-förmigen Rohr, das oben mit einem Kugelkühler verbunden ist und mit seinem unteren Ende auf den Boden des oben genannten Zylinders reicht.

Viel Ähnlichkeit mit dem eben beschriebenen Apparat hat eine Vorrichtung, die O. Foerster[4]) beschreibt. Der Verfasser benutzt einen geschlossenen Zylinder.

Zur Extraktion mit Chloroform beschreibt Fr. Lentz[5]) eine Vorrichtung, die man sich leicht selbst herstellen kann. Der Verfasser führt die Dämpfe aus einem Kolben in ein aufsteigendes, dann wieder abwärts gerichtetes Rohr, dessen Ende — eine perforierte Spirale — wie

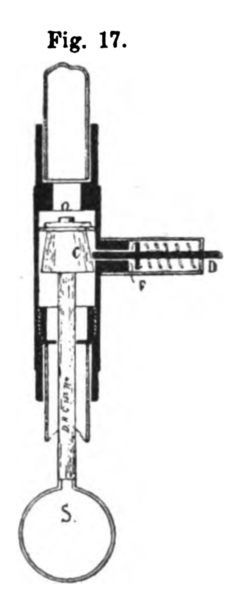
---

[1]) Österreichische Chemiker-Zeitung **4**, No. 23; vom Verfasser eingesandt.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, 1797.
[3]) Diese Zeitschrift **28**. 369.
[4]) Chemiker-Zeitung **22**, 421.
[5]) Chemiker-Zeitung **25**, 820.

beim Hagemann'schen Apparat[1]) in eine umgekehrte Flasche ohne Boden mündet. Ein Ablaufrohr führt das Chloroform wieder in den Kolben zurück. Die zu extrahierende Flüssigkeit wird durch ein, in die umgekehrte Flasche ohne Boden von oben eingehängtes U-Rohr, durch welches man Wasser leitet, gekühlt.

Ein Schwimmerdoppelventil als einfaches Hilfsmittel, um im Laboratorium Quecksilber über Barometerhöhe zu heben, beschreibt B. Woringer.[2]) Figur 17 zeigt in S einen kleinen Glaskugelschwimmer mit dem Conus C, der, wenn der Schwimmer gehoben wird, den Stift C D nach aussen schiebt. Die Platte F wird durch die Bewegung des Stiftes von der kleinen Öffnung ebenfalls abgerückt und die Verbindung des Rohrinnern mit der Aussenluft herbeigeführt. Gleich darauf wird die Öffnung O geschlossen. Das Schwimmerventil wird in die mittlere Bohrung eines eine weithalsige Flasche verschliessenden Stopfens gesteckt. Die Flasche wird in einer Höhe von 135 *cm* aufgestellt und durch ein abwärts reichendes Rohr mit einer einfachen, unten mit seitlichem Tubulus und Schlauch versehenen Flasche verbunden. Ein weiteres aufwärts gerichtetes Rohr der mit Ventil versehenen Flasche, sowie die Verlängerung des Rohres über O werden mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Das Quecksilber sammelt sich in der untersten Flasche, steigt dann in die mit Ventil versehene Flasche und drückt bei einer gewissen Höhe das Ventil aufwärts, sodass F geöffnet und O geschlossen wird. Die nunmehr durch F eintretende Luft gestattet jetzt ein Höhersaugen des Quecksilbers, durch das aufwärts führende, neben der Ventilröhre befindliche Rohr, in ein höher stehendes anderes Gefäss. Sobald das Quecksilber aus der Ventilflasche gehoben ist, verschwindet der Unterdruck bei O, das Ventil fällt, F schliesst die kleine Öffnung und das Ansaugen des Metalls aus der untersten Flasche wiederholt sich.

Fig. 17.



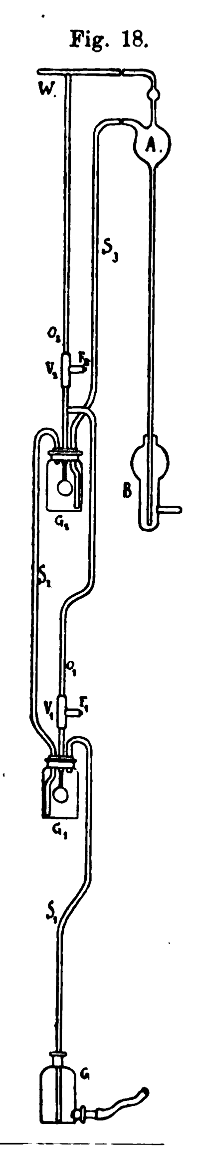
Für den Hub von 135 *cm* ist nur ein solches Ventil erforderlich und für jede weiteren von 65—70 *cm* wieder je eines.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 694.

[2]) Annalen d. Physik, 4. Folge, **6**, 211.

Fig. 18.



Die Anordnung mehrerer solcher Ventilflaschen zeigt Figur 18. W führt zu der Wasserstrahlpumpe. Das Quecksilber wird hier von G nach A um 2 *m* gehoben. Man kann so das Quecksilber einer Sprengelpumpe oder einem Reinigungsapparat konstant zuführen.

Über die Einwirkung der Erdalkalien auf Glas uud Paraffin, berichtet Francis Jones[1]). Während die Einwirkung der Alkalien auf Glas ganz allgemein bekannt ist, scheint man doch hinsichtlich des Einflusses von Erdalkalihydroxyden bei der Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft verschiedener Meinung zu sein. Der Verfasser hat nun Lösungen von Kalk-, Strontium- und Barythydrat geprüft und gefunden, dass Kalkhydratlösungen auf Glas weit stärker einwirken als die beiden anderen Lösungen. Eine Barytlösung zeigte nach 20 Monaten denselben Wirkungswert. Auch gegen gepulverte Kieselsäure verhielten sich die Lösungen in der angedeuteten Weise. Die Einwirkung ist nur eine ganz allmähliche, die für die Pettenkofer'sche Methode nicht in Betracht kommt.

Da von verschiedener Seite empfohlen wurde, die Glasflaschen innen mit Paraffin zu schützen, so hat der Verfasser auch die Einwirkung auf Paraffin studiert und gefunden, dass alle drei Lösungen auf Paraffin einwirken und zwar Baryt viel stärker als die beiden anderen Agenzien. Eine 5 Monate alte Barytlösung wai vollkommen neutral geworden.

1) Chem. News **86**, 244.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Über die Bestimmung des Schwefels und Phosphors in organischen Substanzen stellte C. P. Beistle[1]) vergleichende Untersuchungen an, indem er je eine Probe Baumwollsaatmehl, Timothee-Heu (Phleum pratense) und trockenes Eier-Eiweiss nach verschiedenen Methoden analysierte. Die Unterschiede der einzelnen Verfahren bezogen sich auf die Art der Oxydation; am Schluss wurde jedesmal übereinstimmend der Schwefel als Baryumsulfat und die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat (nach vorhergegangener Molybdänfällung) zur Wägung gebracht. Die benutzten Verfahren waren:

1. Bestimmung in der Asche.
2. Zerstörung der organischen Substanz durch Schmelzen mit Ätzkali und Salpeter.
3. Kochen mit starker Kalilauge, Einleiten von Chlor, Ansäuern mit Salzsäure und Filtrieren.
4. Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen in der Hempel-Atwater'schen Kalorimeterbombe und Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure in den festen und flüssigen Verbrennungsrückständen.
5. Kochen mit Königswasser.
6. Verbrennung im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrome, Durchleiten der gasförmigen Produkte durch Brom-Salzsäure. Analyse der vorgelegten Lösung, sowie der festen Verbrennungsrückstände.
7. Einäscherung nach Durchtränkung mit einer Lösung von Calciumazetat.
8. Einäscherung nach Durchtränkung mit einer Lösung von Baryumhydroxyd.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle vereinigt.

[1]) The Journal of the American chemical Society **24**, 1093.

Methode	**Schwefel** (S.)			**Phosphorpentoxyd** (P_2O_5)		
	Baumwoll-saatmehl %	Timo-thee-Heu %	Eier-Eiweiss %	Baumwoll-saatmehl %	Timo-thee-Heu %	Eier-Eiweiss %
1.	0,043	0,045	0,196	2,36	0,350	0,21
2.	0.560	0,140	1,60	2,48	0,33	0,22
3.	0,280	—	—	0,44	—	—
4.	0,425	0,072	—	2,28	0,29	—
5.	{0,235 0,225[1])	—	—	1,33	0,34	—
6.	0,453	—	—	0,76[1])	—	—
7.	0.120	0.044	—	—	—	—
8.	0,068	—	—	—	—	—

Denselben Gegenstand behandelt H. C. Sherman[2]). Bei der Schwefelbestimmung in der Kalorimeter-Bombe ist empfohlen worden, die Verbrennungsgase noch durch Bromwasser streichen zu lassen und auch die Spülwasser der Verbrennungskammer hiermit zu vereinigen und aufzukochen. In Übereinstimmung mit Hempel[3]) befand der Verfasser diese Vorsichtsmafsregel als überflüssig, indem ihm getrocknetes Magerfleisch, Käsebruch und Eiereiweiss bei der Schwefelbestimmung dieselben Resultate gaben, gleichgültig ob Bromwasser oder destilliertes Wasser vorgelegt wurden. Sherman verbrennt daher in der Bombe mit Sauerstoff unter 25 bis 30 Atmosphären Druck, legt eine Waschflasche mit Wasser vor, benutzt dieses Waschwasser zum Ausspülen der Bombe, fügt dann die salzsaure Lösung der zurückgebliebenen Asche hinzu, dampft ein und fällt nach eventueller Filtration die Schwefelsäure mit Baryumchlorid. Einige schwefelhaltige organische Verbindungen ergaben so hinreichende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Sherman prüfte ferner die Alkalischmelze in der von Osborne[4]) angegebenen Ausführungsform. 15 *g* Natriumsuperoxyd werden abgewogen und das meiste davon in einen Silbertiegel gebracht und in Hydroxyd übergeführt, indem man etwas Wasser zugibt und

[1]) Nach vorheriger Extraktion mit Äther.
[2]) The Journal of the American chemical Society **24**, 1100.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 393; vergl. diese Zeitschrift **32**, 477.
[4]) The Journal of the American chemical Society **24**, 142.

über der Spirituslampe erhitzt, bis das überschüssige Wasser vertrieben ist. Dann lässt man das Hydroxyd abkühlen, bis es teigig geworden ist, fügt die zu analysierende Substanz hinzu und rührt sie so rasch als möglich in das Alkali ein. Die Hitze wird nunmehr allmählich gesteigert und der Rest des Superoxyds in kleinen Portionen eingetragen, um die Oxydation zu vollenden. Die salzsaure Lösung der Schmelze dient zur Schwefelsäurebestimmung.

Schliesslich benutzte der Verfasser noch die Salpetersäure-Methode von Fraps[1]). 2 *g* Substanz wurden in eine Porzellanschale gebracht, 20 *cc* konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade erst schwach, dann stark erhitzt. Wenn das Schäumen aufgehört hatte und die Flüssigkeit teilweise verdampft war, wurden 10 *cc* einer 5 prozentigen Lösung von Kaliumnitrat hinzugefügt und die Mischung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde erst über dem Bunsenbrenner, dann über dem Gebläse geschmolzen und die Schmelze in üblicher Weise zur Schwefelsäurebestimmung benutzt.

Die Ergebnisse dieser drei Methoden wurden unter einander, sowie mit denjenigen der direkten Schwefelsäurebestimmung in der Asche verglichen. Hierbei ergab sich für den Prozent-Gehalt an Schwefel (S)

	Aus der Asche	Kalorimeter-Bombe	Alkalischmelze	Salpetersäure-Methode
Getrocknetes Magerfleisch .	0,036	0,815	0,811	0,679
Getrockneter Käsebruch .	0,072	0,610	0,608	0,495
Eidotter	0,013	0,822	0,819	0,810
Eiereiweiss	0,206	1,408	1,421	1,146
Weizenkleie	0,016	0,264	0,259	0,182
Bohnen	0,036	0,217	0,229	0,165

Auch für die Phosphor-Bestimmung benutzte Sherman die Kalorimeterbombe, ferner das Verfahren des Schmelzens mit Soda unter allmählicher Zugabe von Salpeter und schliesslich den Aufschluss im Kjeldahlkolben mit einer Mischung von Salpetersäure und Ammonnitrat[2]). Am Schluss erfolgte jedesmal die Ermittelung der Phosphorsäure nach der Molybdän-Magnesia-Methode. Hierbei ergab sich für den Prozent-Gehalt an Phosphor (P).

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **24**, 347.

[2]) Vergl. Neumann. Du Bois-Reymond's Archiv. Physiol. Abteil. 1897, S. 552.

	Aus der Asche	Kalorimeter-Bombe	Soda-schmelze	Kjeldahl-Aufschluss
Getrocknetes Magerfleisch .	0,457	0,490	0,492	0,499
Getrockneter Käsebruch .	1,332	1,341	1,335	1,327
Lufttrockenes Kaseïn . .	—	0,789	0,789	0,797
Eidotter	1,307	1,364	1,368	1,366
Weizenkleie	1,392	1,382	1,402	1,393
Bohnen	0,451	0,481	0,470	0,452

Bestimmung der aldehydschwefligen Säure im Wein. Ch. Blarez und R. Tourrou[1]) ermitteln im Wein die freie schweflige Säure in bekannter Weise durch Titrieren mit Jod und die fertig gebildete Schwefelsäure durch Fällen des mit Salzsäure angesäuerten Weines mit Baryumchlorid in der Siedehitze. Schliesslich finden sie den Gesamtschwefel, indem sie 100 *cc* Wein mit Bromwasser bis zur bleibenden Färbung versetzen und eine halbe Stunde an einem warmen Orte stehen lassen. Dann wird der Bromüberschuss weggekocht, mit Salzsäure angesäuert und bei Siedehitze mit Baryumchlorid gefällt. Die Differenz dieses Ergebnisses gegenüber der Summe der beiden ersten Bestimmungen entspricht der gebundenen schwefligen Säure.

Zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure in Wassern bedient sich S. Robertson[2]) der bekannten, von R. Fresenius[3]) beschriebenen Kölbchen. Nur beschickt er dieselben vor der Entnahme des Wassers nicht mit Kalkhydrat oder Barythydrat, sondern mit 10 bis 20 *cc* dreifach normaler alkoholischer Kalilauge. »Dieselbe wird am besten aus metallischem Kalium und absolutem Alkohol hergestellt«, ist also Kaliumalkoholat. Die Lauge lässt durch ihre Klarheit ihre vollständige Freiheit von Karbonaten erkennen, und man erspart bei ihrer Anwendung den sonst erforderlichen blinden Versuch, welcher dem Kohlensäuregehalt des Kalkes, beziehungsweise Barytes, Rechnung tragen muss. Nachdem der Alkohol und mit ihm ein erheblicher Teil des Wassers unter Benutzung eines Sicherheitsaufsatzes abdestilliert ist, wird in bekannter Weise weiter gearbeitet, das heisst die Kohlensäure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und in den üblichen Röhrenapparaten aufgefangen und zur Wägung gebracht.

---

[1]) Bull. de la société de pharmacie de Bordeaux **39**, 36.
[2]) Archiv f. Hygiene **30**, 312.
[3]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. **2**, 191.

Die Bestimmung kleiner Mengen Blei im Wasser führen M. Antony und T. Benelli[1]) aus indem sie nach vorherigem Zusatz von Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff fällen. Unter diesen Verhältnissen wird das sonst nicht fällbare Blei als Sulfid niedergeschlagen. Man filtriert ab, wäscht, trocknet, verjagt das mitgefällte Quecksilbersulfid durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom und wägt schliesslich das Blei als Sulfid. Das Queksilbersulfid kann auch durch Abrösten entfernt werden; das Blei gelangt dann als Sulfat zur Wägung.

Den Nachweis von Arsen in Tapeten konnte O. Rössler[2]) in einem Fall in folgender einfachen Weise erbringen. Ein Stückchen (etwa 2 *qcm*) der Tapete wurde aufgerollt und in eine feine Platinspirale geschoben, dann in den oberen Oxydationsraum der Bunsenflamme gebracht und die flüchtige arsenige Säure auf der Aussenseite einer glasierten, mit kaltem Wasser gefüllten Berliner Schale aufgefangen. Sie bildete einen kaum sichtbaren matten Anflug, welcher mit einem Tropfen Silbernitratlösung mit Hilfe eines Glasstabes überstrichen wurde. Blies man nun Luft über einen mit Ammoniak überstrichen Glasstopfen darauf, so entstand ein gelber Niederschlag von Silberarsenit, der sich in einem darauf gebrachten Tropfen Ammoniak auflöste.

Über die Prüfung fetthaltiger Baumwolle auf Selbstentzündlichkeit berichtet A. Fraenkel[3]). Die von ihm untersuchte Probe, die als Rest eines verbrannten Quantums zurückgeblieben war, enthielt 0,9 % Fett, gegenüber einem normalen Durchschnittsgehalte von 0,4 bis 0,5 %. Die Jodzahl des Gesamtfettes war 39,5, also erheblich niedriger als bei Baumwollsaatöl. Nachdem hieraus belastende Schlüsse noch nicht gezogen werden konnten, ging Fraenkel zur Anwendung des Verfahrens von W. Mc. Mackey[4]) über. Dieser rollt mit dem zu untersuchenden Oel getränkte Baumwolle (7 *g* Watte und 14 *g* Oel) in eine Eisendrahtgaze von 12 *cm* Breite ein und hält die Rolle mit Kupferdraht zusammen. Diese Rolle wird aufrecht in einen 100° warmen Wassertrockenschrank gebracht und in das Innere derselben ein Thermometer gesteckt. Mit Hilfe je einer am unteren und oberen Teile des Trockenschrankes angebrachten Öffnung kann man langsam

---

1) Gazz. chim. ital. **26**, I, 218; durch Bull. de l'assoc. chim. de Paris. [3. sér.] **16**, 1350.

2) Archiv der Pharm. **237**, 240.

3) Chem. Revue für die Fett- und Harzindustrie **10**, 26.

4) The Journal of the Society of chemical industry 1895, S. 940.

Luft durch den Apparat streichen lassen. Wird nun eine rasche Temperaturzunahme beobachtet, oder steigt das Thermometer bereits innerhalb der ersten zwei Stunden auf über 200° C., so findet häufig freiwillige Entzündung statt.

Der Verfasser fand in seinem Falle weder bei der Prüfung der Baumwolle direkt, noch bei derjenigen von 5 *g* des isolierten Fettes, die auf 5 *g* reiner fettfreier Watte verteilt waren, Temperaturerhöhungen über 100° C. auf. Dagegen ergab ein Gegenversuch, bei dem 5 *g* Baumwolle mit 3 *g* Baumwollensaatöl imprägniert waren, binnen $^{3}/_{4}$ Stunden eine Erwärmung bis auf 188° C.

Fraenkel hält es hierdurch für erwiesen, dass in seinem Falle das in der Baumwolle enthaltene Fett nicht die Ursache der Selbstentzündung gewesen sein kann.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Untersuchung von Drogen und daraus hergestellten Produkten. F. Ranwez[1]) hat ein Verfahren mitgeteilt, um die ätherischen Öle in destillierten aromatischen Wassern zu bestimmen. H. Beckurts und G. Frerichs[2]) haben diese Methode einer Prüfung unterzogen und deren Brauchbarkeit bestätigt. Die Verfasser haben jedoch folgende Modifikation der Methode von Ranwez vorgeschlagen, welche es ermöglicht, schneller und weniger umständlich zu arbeiten: man löst in 200 *cc* des zu untersuchenden Wassers 60 *g* Chlornatrium und schüttelt das ätherische Öl in einem Scheidetrichter mit Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen trocknet man mit Chlorcalcium und destilliert den Äther bis auf etwa 10 bis 15 *cc* im Wasserbade ab, wobei ein Verlust an ätherischem Öl nicht eintreten soll. Den Rest des Äthers verjagt man mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe, indem man das Destillierkölbchen mit einem doppelt durchbohrten Korke verschliesst, in dessen eine Bohrung man ein kurzes, nur bis in den Hals des Kölbchens reichendes, oben rechtwinklig gebogenes Glasrohr einführt, welches

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 495.

[2]) Pharm. Centralhalle **38**, 649.

man durch einen Schlauch mit der Luftpumpe verbindet. In die zweite Bohrung führt man ein Rohr ein, welches fast bis auf die im Kölbchen befindliche Ätherschicht reicht, das obere Ende dieses Rohres verbindet man mit einem etwa 40 *cm* langen und 1,5 *cm* weiten Trockenrohre, welches man zu $^3/_4$ mit Chlorcalcium und zu $^1/_4$ mit Ätzkali füllt. Stellt man jetzt die Luftpumpe an, so verdunstet der Äther in dem auftreffenden Luftstrome rasch, wobei die Temperatur des Kölbchens zugleich auf den Gefrierpunkt sinkt, wodurch man ein Entweichen von ätherischem Öl verhindert. Sobald der Eisbeschlag am Kölbchen ziemlich verschwunden ist, unterbricht man den Luftstrom, trocknet das Kölbchen gut ab und wägt. Ein in der angegebenen Weise untersuchtes, selbst dargestelltes Fenchel- und Pfefferminzwasser ergaben einen Ölgehalt von 0,06 $^0/_0$. Ein höherer Ölgehalt des Wassers konnte durch Verarbeitung verhältnissmäfsig grösserer Mengen der Drogen nicht erreicht werden.

Karl Dieterich[1]) bemerkt zu der Wertbestimmung aromatischer Wasser, dass die Bestimmung der ätherischen Öle allein in diesen Präparaten keine Anhaltspunkte für die Güte derselben liefert, der Verfasser verlangt die Bestimmung aller bei der Destillation übergehenden Stoffe, wie Pflanzenwachse und Anderes.

Zur Bestimmung des Koffeïns und Theobromins in den Kolanüssen schlägt P. Siedler[2]) folgende Modifikation des von C. C. Keller angegebenen Verfahrens vor: man schüttelt 10 *g* des Kolapulvers mit 120 *g* Chloroform und 10 *g* Ammoniak während einer Stunde im Scheidetrichter wiederholt durch. Nach mehrstündigem Stehen sammelt man die Chloroformlösung in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen und destilliert das Lösungsmittel ab. Um das Rohkoffeïn zu reinigen, löst man es im Kölbchen in einigen Tropfen Chloroform, fügt 20 *g* Wasser zu und stellt auf ein Wasserbad, Umschütteln muss man vermeiden. Während das Chloroform entweicht, ballen sich die Verunreinigungen zu Klümpchen zusammen, und Koffeïn, sowie Theobromin bleiben im Wasser gelöst. Nach dem Filtrieren und Abdampfen erhält man die Körper rein, bisweilen ist jedoch eine zweite Reinigung nötig. Das besprochene Verfahren kann man jedoch nicht ohne weiteres auf Kolafluidextrakt und Kolalikör anwenden, da beim Schütteln im Scheide-

1) Pharm. Centralhalle **39**, 772.

2) Daselbst **39**, 204.

trichter Emulsionsbildung auftritt. Man gelangt jedoch zum Ziele, wenn man die Präparate eindampft und die Verdampfungsrückstände direkt mit ammoniakalischem Chloroform behandelt. Siedler fand in Nüssen aus Kamerun und Togo 1,621 % Koffeïn und Theobromin, im Kolafluidextrakt 0,8 %, im Kolalikör 0,08 %. Ein untersuchter Kolalikör enthielt überhaupt keine Kolabasen.

E. Knebel hat zuerst ein Glykosid in den Kolanüssen aufgefunden, welches er Kolanin nannte, von anderen Forschern[1]) wurde die Existenz eines Glykosides in der genannten Droge bestritten, dagegen hat C. Schweitzer[2]) die Angaben Knebel's bestätigt. Schweitzer führt das freie Vorkommen von Koffeïn und Theobromin neben Glykose selbst in frischen Kolanüssen auf die Wirkung eines diastatischen Fermentes zurück, welches er erhalten hat durch Ausziehen der zerkleinerten Droge mit Alkohol von 20 % und Eingiessen des klaren Auszuges in absoluten Alkohol; Stärkelösung konnte mit dem Ferment bei 55° verzuckert werden. Um das Glykosid darzustellen, ging Schweitzer von dem weingeistigen Extrakt aus, welches er von den Salzen des Koffeïns und Theobromins und dem Zucker befreite, mit alkalihaltigem Wasser aufnahm, durch Neutralisieren wieder ausfällte und dies Verfahren einige Male wiederholte. Der so dargestellte Körper reduzierte Fehling-sche Lösung nicht, dagegen trat Reduktion ein, wenn das Kolanin mit 5prozentiger Schwefelsäure oder der Fermentlösung gespalten war.

Um die Glykose und das Theobromin im Kolanin quantitativ zu bestimmen, verfährt man nach dem Verfasser folgendermaſsen: man kocht Kolanin 4 bis 6 Stunden hindurch mit Schwefelsäure von 6 %, filtriert vom Kolarot ab, neutralisiert die Schwefelsäure genau mit frisch gefälltem Baryumkarbonat und dampft mit Sand ein. Den Rückstand erschöpft man im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit völlig wasserfreiem Chloroform, um Theobromin und Koffeïn zu gewinnen, und zieht den Zucker in demselben Apparate mit Weingeist aus. Zur Entfernung von Fett nimmt man den Verdunstungsrückstand des Chloroformauszuges mit Wasser auf, filtriert, dampft in einer Platinschale ein und wägt. Die weingeistige Zuckerlösung dampft man ein, nimmt mit Wasser auf und bestimmt den Zucker mittels Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch. Zur Trennung des Theobromins vom Koffeïn als Theobromin-

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 246.

2) Pharm. Centralhalle **39**, 427

silber benutzt man am besten das Brunner-Kunze'sche Verfahren. Der Verfasser bemerkt noch, dass das Baryumkarbonat gut ausgewaschen sein muss und nicht im Überschuss angewendet werden darf. Aus der Analyse des Kolanins folgert der Verfasser, dass man das Kolanin als eine ätherartige Verbindung von 1 Molekül stickstofffreiem Kolarot, 3 Molekülen Glykose und 1 Molekül Koffeïn auffassen kann, dem die Formel $C_{40}H_{56}N_4O_{21}$ zukommen würde.

Schweitzer hat auch in den Kakaobohnen ein ganz ähnliches Glykosid nachgewiesen, welches er Kakaonin nennt. Frische Samen und ungeröstete Handelsware enthielten neben Glykose freies Theobromin, respektive Koffeïn, und ein Ferment, welches Stärke verzuckerte. Der Verfasser hält das Kakaonin für eine ätherartige Verbindung von 1 Molekül stickstofffreiem Kakaorot, 6 Molekülen Glykose und 1 zweiseitig gebundenen Molekül Theobromin von der Formel $C_{60}H_{86}O_{15}N_4$.

E. Aweng[1]) hat aus der Faulbaumrinde zwei Glykosid-Gruppen als wirksame Bestandteile isoliert, welche er als primäre und sekundäre Glykoside unterscheidet; die primären sind in Alkohol von 60 $^0/_0$ noch gut löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol und wasserfreiem Azeton, durch anhaltendes Trocknen bei 100^0 werden sie in Wasser unlöslich; sie sind gleichartig mit Kubly's Frangulasäure. Die sekundären Glykoside sind in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser und in absolutem Alkohol, leicht löslich in verdünntem Alkohol und Azeton. An Äther geben diese Glykoside etwas freie Chrysophansäure und viel Frangulin ab. Beide Glykosidgruppen geben bei der Spaltung die gleichen Produkte, nämlich: Chrysophansäure vom Schmelzpunkt 162^0 in geringer Menge; Schwabe's Emodin vom Schmelzpunkt 245^0, etwa 6 $^0/_0$ des Rindengewichtes; in grosser Menge einen Körper, der mit Liebermann's Rhamnetin aus Gelbbeeren viel Ähnlichkeit hat, und den Aweng vorläufig Frangularhamnetin nennt. Das Frangularhamnetin ist leicht löslich in Alkohol und Azeton, die aus diesen Lösungen angeschossenen Kristalle sublimieren in gelben Nadeln, welche in Natriumkarbonat- und Ätzalkalilösung und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich sind; in Wasser und wasserhaltigem Äther lösen sie sich nur sehr wenig. Schliesslich ergab sich bei der Spaltung der Glykoside ein Körper, der Eisen fest gebunden enthält, und den Aweng deshalb Eisenemodin nennt, ein Gemisch dieses

1) Pharm. Centralhalle **39**, 776.

Körpers mit dem Frangularhamnetin war das frühere Pseudoemodin. Das Eisenemodin ist schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Azeton, in Alkalien löst es sich mit kirschroter Farbe, bei der Sublimation liefert es gelbe Nadeln. Der aus dem Filtrate von den Spaltungsprodukten gewonnene Zucker schmeckt kaum süss, er ist durch Hefe unvergährbar, reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und ist rechtsdrehend.

Zur Darstellung der Glykoside aus der Faulbaumrinde verfährt man nach Aweng in folgender Weise: man perkoliert die gepulverte Rinde mit 60prozentigem Alkohol, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Extraktkonsistenz ein, nimmt mit kaltem Wasser auf und filtriert. Auf dem Filter bleiben die schwer löslichen sekundären Glykoside als braunes Pulver zurück, während man die leicht löslichen primären Glykoside aus dem zur Extraktkonsistenz eingedampften Filtrate mittels absoluten Alkohols fällt. Über Schwefelsäure getrocknet bilden sie eine braune, amorphe, hygroskopische Masse. Als Grundlage für die Wertbestimmung von Faulbaumrinde kann man zur Zeit die Ermittelung des Gehaltes an primären und sekundären Glykosiden ansehen, der sich entsprechend den oben besprochenen Löslichkeitsverhältnissen dieser Körper durch sukzessives Erschöpfen der Droge mit wasserfreiem Azeton und 60prozentigem Alkohol bestimmen lässt. Der Verfasser hält es aber mit Recht für wünschenswert, für die Spaltungsprodukte der Glykoside quantitative Bestimmungsmethoden auszuarbeiten.

Es ist bekannt, dass die Faulbaumrinde unter Umständen übele Nebenwirkungen äussert, die namentlich bei Anwendung von frischer, nicht lange gelagerter Rinde auftreten, die Ursache hiervon ist nach den Beobachtungen des Verfassers in einem Gehalte der frischen Droge an einem Ferment zu suchen. Mit diesem Ferment ist auch wahrscheinlich Kubly's Frangulasäure verunreinigt gewesen, da die von Aweng erhaltenen Glykosid-Gruppen weder Stickstoff noch Schwefel enthalten. Die Wirksamkeit des Fermentes kann man durch Erhitzen der Faulbaumrinde auf 100° in kurzer Zeit sicherer zerstören als durch blosses Ablagern lassen.

Karl Dieterich[1]) hat versucht die oben von Aweng gemachten Vorschläge zur Bestimmung der Glykoside der Faulbaumrinde zur Wertbestimmung dieser Droge heranzuziehen. Dieterich benutzte zum

[1]) Nach eingesandtem Sonderabdruck aus Pharm. Centralhalle **40**, No. 18.

Erschöpfen der Droge Alkohol von 60 $^0/_0$, um die primären Glykoside zu gewinnen, und Azeton zur Isolierung der sekundären. Die vom Verfasser bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Wassergehalt $^0/_0$	Asche $^0/_0$	in Azeton löslich (sekund. Glykoside) $^0/_0$	in 60 proz. Spiritus löslich (primäre Glykoside) $^0/_0$
I. Ganz frische (fermenthaltige) Frangularinde	10,99	4,9	—	—
auf wasserhaltige Droge berechnet	—	—	14,95	15,29
auf wasserfreie Droge berechnet	—	—	16,79	17,18
II. Gelagerte Frangularinde (fermentfrei) Handelsware von G. & Co.	10,35	5,02	—	—
auf wasserhaltige Droge berechnet	—	—	17,56	13,52
auf wasserfreie Droge berechnet	—	—	19,59	15,088
III. Alte, lang gelagerte Rinde, ebenfalls fermentfrei	6,33	6,49	—	—
auf wasserhaltige Droge berechnet	—	—	14,934	14,27
auf wasserfreie Droge berechnet	—	—	15,94	15,23
IV. Dieselbe Rinde wie bei I, jedoch 48 Stunden bei 100° getrocknet (das Ferment also zerstört)	1,74	5,65	—	—
auf wasserhaltige Droge berechnet	—	—	15,88	17,34
auf wasserfreie Droge berechnet	—	—	16,16	17,64

Aus den Resultaten dieser Versuche geht hervor, dass die von Aweng vorgeschlagene Methode wohl brauchbare Zahlen gibt und wirklich verschiedene Körper isolieren lässt, es ist jedoch unmöglich

auf diese Weise eine junge fermenthaltige von einer alten fermentfreien Rinde zu unterscheiden. Dieterich empfiehlt jede Faulbaumrinde vor dem Dispensieren und Verarbeiten 48 Stunden bei 100° zu trocknen. Das Trocknen hat, wie aus der Tabelle hervorgeht, auf den Gehalt an wirksamen Glykosiden keinen Einfluss, zerstört aber sicher das Ferment. Auf diese Weise kann auch eine frische Rinde nach 48 Stunden gebrauchsfertig gemacht werden.

E. Aweng[1]) hat auch die Sennesblätter und die Rhabarberwurzel auf Glykoside untersucht. Die Folia Sennae enthalten eine bedeutende Menge primärer Glykoside. Bei der Spaltung der Glykoside aus Sennesblättern ergaben sich Körper, die mit dem Emedin und dem Frangularhamnetin übereinzustimmen scheinen.

Auch Radix rhei enthält zwei Glykosid-Gruppen, die bei der Spaltung dieselben Produkte liefern wie die Faulbaumrinde. Der Verfasser hat 10 Rhabarbermuster verschiedener Provenienz untersucht. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass einerseits die absoluten Mengen des Glykosidgemisches von einander abweichen, andererseits das gegenseitige Verhältnis der primären zu den sekundären Glykosiden grossen Schwankungen unterliegt. Shensi-Rhabarber hatte beispielsweise 5 $^0/_0$ sekundäre und 40 $^0/_0$ primäre Glykoside; Rhapontika-Rhabarber dagegen 37 $^0/_0$ sekundäre und 25 $^0/_0$ primäre; feine Pulver wiesen immer einen höheren Gehalt an sekundären Glykosiden auf.

Zur Wertbestimmung von Belladonna-Fluidextrakt macht W. A. Puckner[2]) Vorschläge. Der Verfasser bespricht drei Methoden, von welchen die folgende den Vorzug verdient. Man versetzt 10 *cc* des Fluidextraktes in einem Scheidetrichter mit 10 *cc* Wasser, 20 *cc* Chloroform und 2 *cc* Ammoniak von 10 $^0/_0$, schüttelt sorgfältig, zieht dann die schwerere Schicht in einen zweiten Scheidetrichter ab und erschöpft das Extrakt durch weiteres zweimaliges Schütteln mit je 10 *cc* Chloroform. Die vereinigten Chloroformlösungen schüttelt man mit 20 *cc* Salzsäure (1 $^0/_0$), zieht das Chloroform in einen Scheidetrichter ab, spült das im Hahn und in der Trichterröhre Gebliebene mit einigen Kubikzentimetern Chloroform nach, schüttelt das Chloroform nochmals mit 10 *cc* Salzsäure von der gleichen Konzentration aus, vereinigt die sauren Lösungen, gibt einige Kubikzentimeter Chloroform zu, zieht dasselbe wieder ab und

[1]) Pharm. Centralhalle **39**, 777.

[2]) Chemiker-Zeitung **22**, R. 249.

schüttelt jetzt die saure Lösung mit 20 *cc* Chloroform und 2 *cc* Ammoniak von 10 %. Die klare Chloroformlösung zieht man ab und beendet die Extraktion durch zwei weitere Ausschüttelungen mit je 10 *cc* Chloroform. Das Chloroform verdampft man bei 25 bis 35°, löst den Rückstand in 5 *cc* Äther und bringt wieder zur Trockene, um alles Ammoniak zu entfernen; man versetzt jetzt den Rückstand mit etwa 5 *cc* Äther und 5 Tropfen Cochenillelösung und fügt allmählich einen geringen Überschuss von $^1/_{20}$ Normalsäure zu. Nach vollständiger Lösung verdampft man den Äther und titriert mit $^1/_{20}$ Normalalkali. 1 *cc* der Säure entspricht 0,01442 *g* Alkaloid.

Über die Bestimmung des Alkohols in Tinctura Lobeliae berichtet Edwin Dowzard.[1]) Eine zuverlässige Weingeistbestimmung bietet in einem Präparat[2]), welches unter Anwendung von Äther-Weingeist hergestellt ist, Schwierigkeiten. Das Verfahren des Verfassers beruht nun darauf, dass Alkohol mit Chlorcalcium eine Verbindung eingeht, Äther dagegen nicht. Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich in folgender Weise: man versetzt 50 *cc* der Tinktur mit 25 *g* wasserfreiem Natriumsulfat und einem grossen Überschuss entwässerten Chlorcalciums. Nach 10 Minuten verjagt man den Äther durch Erwärmen auf 40°, fügt Wasser hinzu und bestimmt den Weingeist in bekannter Weise.

Zur Beurteilung und Untersuchung von Lanolinum und Adeps lanae machen Darmstädter und Lifschütz[3]) folgende Angaben:

1. Gereinigtes und unverändert gebliebenes Wollfett darf nicht nach dem Rohprodukt riechen. Es muss fettartig, weich und geschmeidig sein und darf bei längerem Lagern an der Luft an der Oberfläche nicht pechartig klebrig werden (Zersetzungsprodukte).

2. Bei höheren Temperaturen darf das Wollfett nicht nachdunkeln; am besten erhitzt man eine Probe eine halbe Stunde auf 140°. Auch am Tageslichte darf es nicht nachdunkeln. Ein gut gereinigtes Präparat wird am Lichte eher heller (Nachbleiche).

3. Charakteristisch für ein unreines und angegriffenes Präparat ist ferner die Reaktion, die man durch konzentrierte Schwefelsäure in einer Eisessiglösung des Wollfettes erhält. Man kocht 0,5 *g* Wollfett mit

---

1) Chemiker-Zeitung **28**, R. 66.

2) Nach der Vorschrift des D. A. B. IV wird die Tinctura Lobeliae mittels verdünnten Weingeistes dargestellt.

3) Pharm. Centralhalle **39**, 262.

5 *cc* Eisessig und gibt nach dem Erkalten und Filtrieren 4—5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Bei einem gut gereinigten Wollfette färbt sich hierbei die Lösung höchstens etwas braungelb, während verunreinigte Präparate sich nach 30—50 Minuten stark grün färben und, durch den Spektralapparat betrachtet, ein starkes Absorptionsband zwischen den Linien C und D zeigen.

4. Auf freie Fettsäuren prüft man in ätherischen Lösungen mit $^1/_{10}$-Normalalkali. Ein gutes Präparat muss in Gegenwart von Phenolphtaleïn bereits durch ein bis zwei Tropfen $^1/_{10}$-Normalalkali eine bleibende Rotfärbung annehmen.

5. Ein wichtiges Prüfungsmerkmal ist die leichte und vollständige Trennbarkeit des gereinigten Wollfettes von dem ihm einverleibten Wasser. Das wasserhaltige Präparat (Lanolin) muss (mit der fünffachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erwärmt) sich in kurzer Zeit in zwei klare und durchsichtige Schichten (Fett und Wasser) mit klar spiegelnder Trennungsfläche zerlegen lassen. Ist das Präparat wasserfrei (Adeps lanae), so muss es vorher erst mit etwa 30 $^0/_0$ Wasser gut verrieben werden. Viel charakteristischer und schärfer in beiden Fällen ist jedoch die leichte Trennungsfähigkeit des Wollfettes vom Wasser nach dem Aufrühren desselben mit einem heissen Dampfstrom und nachträglichem ruhigem Stehen auf dem Wasserbade.

6. Bei Prüfung auf Aschefreiheit ist der etwaige Rückstand nicht bloss auf seine Alkalinität (mittels Lackmuspapiers) zu prüfen, sondern es ist auch darauf zu achten, dass er keine Metalle wie Blei, Mangan enthält. Zum Nachweis von Mangan wird der Rückstand mit etwas Soda und Salpeter auf dem Platinbleche geschmolzen.

7. Behufs Prüfung auf Chlor wird eine Probe des Wollfettes mit absolutem Alkohol und einem Tropfen verdünnter Salpetersäure ausgekocht und nach dem Erkalten völlig klar filtriert. Das Filtrat darf nach Zusatz von alkoholischem Silbernitrat nicht opalisieren.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Zum Nachweis von Blei. Um den Schwierigkeiten zu begegnen, die sich dem Nachweis und der Bestimmung von Blei in Leichenteilen dadurch entgegenstellen, dass nach Zerstörung der organischen Substanz

bei Gegenwart von Eisen, Mangan oder Phosphaten weder die elektrolytische Abscheidung des Bleis noch die Fällung desselben als Sulfid ohne weiteres sicher gelingt, empfiehlt G. Meillière[1]), den zu untersuchenden Substanzen von Anfang an 2—5 *cc* einer zwanzigprozentigen Kupfersulfatlösung zuzusetzen, wodurch auch die Zerstörung der organischen Substanz beschleunigt werde.

Ist diese beendet, so wird mit einprozentiger Salpetersäure behandelt und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wird zentrifugiert, filtriert und ausgewaschen, in 10 *cc* Salpetersäure gelöst, auf 50 *cc* verdünnt und gekocht, bis die nitrosen Dämpfe verschwunden sind. Nun füllt man auf 100 *cc* auf und elektrolysiert, am besten in einer Platinschale, in der sich als Anode ein Gegenstand aus Platin mit nur kleiner Oberfläche, wie zum Beispiel ein Spatel, ein Schiffchen, ein Tiegeldeckel oder auch nur ein Platindraht befindet.

Der entstandene Niederschlag wird nach dem Auswaschen in angesäuertem Wasser gelöst und die Lösung eingedampft. In dem Trockenrückstand wird das Blei mikrochemisch nachgewiesen.

Bei der Untersuchung von Harn verfährt man so, dass man $^1/_2$—1 *l* in Arbeit nimmt, 1 *g* Kupfersulfat zusetzt und Schwefelwasserstoff einleitet. Nach 24 Stunden wird filtriert, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockene verdampft. Nun erst werden die etwa noch vorhandenen organischen Substanzen durch Glühen zerstört, und dann wird, wie oben angegeben, das Blei elektrolytisch abgeschieden. Bei der Untersuchung von Eingeweiden, Muskeln, Knochen, Haaren wird die Zerstörung der organischen Substanz entweder mit Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure bewirkt. Doch muss man, um die Zerstörung vollständig zu Ende zu führen, zuletzt etwas Königswasser zufügen. Bei Bleivergiftungen gehen grössere Mengen des in den Körper aufgenommenen Bleis zuerst in die Leber, dann in die Knochen und die Nervensubstanz. Bei chronischen Bleivergiftungen findet man es am meisten in den Hornsubstanzen des Körpers, wie Haut, Haare, Nägel, was wahrscheinlich seinen Grund in dem Schwefelgehalt dieser Organe hat.

Zum Nachweis von Strychnin schlägt J. C. Wharton[2]) folgendes Verfahren vor. Die zu untersuchende Substanz wird in ein in

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6], **16**, 465; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 644.

[2]) Journ. Pharm. 8, 201; durch Chemiker-Zeitung **26**, R. 41.

einem grösseren Reagirzylinder befindliches Probierröhrchen gebracht und, falls sie in Chloroform gelöst ist, in das grössere Reagensglas siedendes Wasser getan, um das Chloroform verdunsten zu lassen. Dann werden ein paar Tropfen eines Gemenges von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser hinzugefügt und das Ganze in dem heissen Wasser geschüttelt, bis sich die Substanz gelöst hat. Nun lässt man vorsichtig Bromdampf zutreten, bewegt hin her, so dass derselbe von der Lösung aufgenommen werden kann, und stellt wieder in siedendes Wasser, um den überschüssigen Bromdampf zu verjagen. Bei Anwesenheit von Strychnin tritt binnen kurzer Zeit eine karminrote Färbung auf, die mit der Zeit verblasst. Statt des Broms kann man auch eine Lösung von 1 Tropfen Brom in 2 *cc* Chloroform anwenden.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Urans. Bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über das Uran und seine Verbindungen beschäftigt sich J. Aloy[1]) auch mit der Bestimmung des Atomgewichts dieses Elements, und zwar gibt er erst eine Übersicht und eine Kritik der bisherigen, von anderen Forschern gefundenen Zahlen. Er weist darauf hin, dass schon die Verschiedenheit der Methoden, deren sich dieselben bedient haben, Zeugnis ablegt von der Schwierigkeit, welche die Bestimmung des Atomgewichts dieses Elementes bietet, und bespricht ausführlicher die diesen Gegenstand behandelnden Arbeiten von Péligot[2]) und Zimmermann[3]).

Aloy selbst suchte auf folgende Weise zum Ziele zu gelangen. Er ging vom kristallisierten Uranylnitrat aus, das er sich in reinem Zustande auf folgende Weise darstellte.

Er erhitzte »reines« Uranylnitrat des Handels, das neben Ammonsalzen nur noch geringe Mengen von Salzen fixer Alkalien enthielt, erst auf dem Sandbade und dann im Platintiegel bis zur Rotglut, so dass alle Salpetersäure entwich und nur durch Spuren von Alkalien verunreinigtes Uranoxyduloxyd zurückblieb. Die Alkalien wurden durch

---

1) Annales de Chimie et de Physique 1901, S. 418.

2) Comptes rendus **28**, 735.

3) Liebig's Annalen **232**, 273; vergl. auch diese Zeitschrift **26**, 129.

mehrfaches Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt und das reine Uranoxyduloxyd durch Lösen in reiner Salpetersäure in Uranylnitrat verwandelt. Dieser Körper wurde zwecks weiterer Reinigung so lange umkristallisiert, bis sich keine Spur eines fremden Elements oder einer anderen Uranverbindung darin mehr nachweisen liess.

Mit diesem Material führte Aloy die Bestimmung des Atomgewichts aus, indem er einerseits nach der Dumas'schen Methode der Elementaranalyse den Stickstoff bestimmte, andererseits das zurückbleibende Uranoxyduloxyd im Wasserstoffstrom zu Uranoxydul reduzierte und das Gewicht desselben bestimmte. Aus dem Verhältnis des Gewichts des Stickstoffs zu dem Gewicht des Uranoxyduls berechnete er dann das Atomgewicht.

Als Ergebnis von 8 Bestimmungen erhielt er für das Atomgewicht des Urans folgende Zahlen

239,3
239,4
239,6
239,3
239,4
239,5
239,4
239,4,

deren Mittel 239,4 er als den richtigen Wert annimmt.

An dieser Methode der Atomgewichtsbestimmung des Urans haben Th. W. Richards und B. S. Merigold[1]), welche sich eingehend mit der Frage der Atomgewichtsbestimmung des Urans befassen, verschiedenes auszusetzen. Sie fanden nämlich bei mehrfachen Versuchen, dass es nicht gelingt, selbst durch mehrstündiges Glühen den Stickstoff vollkommen aus dem Uranylnitrat auszutreiben. Pulvert man das erhaltene Uranoxyd und erhitzt dann wieder, so bilden sich von Neuem Stickoxyde, welcher Umstand die von Aloy gefundenen Zahlen als nicht sehr genau erscheinen lässt, da die von ihm erhaltenen Stickstoffmengen dem wirklichen Gehalt des in Anwendung gebrachten Uranylnitrats an Stickstoff nicht entsprachen.

Dann halten Richards und Merigold es nicht für angezeigt, aus dem Messen geringer Gasmengen eine Berechnung des Atomgewichts

1) Proceedings of the Amer. Acad. of Arts and Sciences 37, No. 14; durch Zeitschrift für anorg. Chemie 31, 235.

herzuleiten, da man solche Messungen nicht so genau ausführen kann, als es nötig wäre, zumal eine Differenz von 0,1 % im Volumen des Stickstoffs schon einen Fehler von 0,3 im Werte des Atomgewichts bedingt.

Die Verfasser haben nun eine Reihe von Uranverbindungen daraufhin untersucht, ob dieselben sich so rein herstellen liessen, dass ihre Analyse zu einer Berechnung des Atomgewichts dienen könnte, so das Uranobromid, das Uranyljodat und das Uranoxalat. Sie kamen dabei zu dem Schluss, dass das Uranobromid zu diesem Zweck das geeignetste wäre, und sie stellten es sich auf folgende Weise in reinem Zustande her.

In einem eigens dazu konstruierten Sublimationsapparat wurde ein Gemisch von Urano-, Uranioxyd und Kohle in einem Gasstrom von trockenem Stickstoff und Brom erhitzt; dabei schlug sich das gebildete Uranobromid als Sublimat nieder. In Bezug auf die Einzelheiten der Darstellung und auf den angewandten Apparat verweise ich auf das Original. Die zur Kontrolle, ob so ein Produkt von konstanter Zusammensetzung erhalten würde, ausgeführten vorläufigen Analysen ergaben einen Gehalt von 57,41; 57,41 und 57,42 % Brom, also ein äusserst günstiges Resultat. Als spezifisches Gewicht des Uranobromids ergab sich als Mittel aus zwei Versuchen die Zahl 4,838. Diese Zahl wurde benutzt, um das festgestellte Gewicht auf den luftleeren Raum reduzieren zu können.

Das Uranobromid lässt sich nicht leicht ohne weiteres zur Analyse verwenden, da sich infolge der Reduktionswirkung desselben auf Silbernitrat kein reines Bromsilber ausfällen lässt; nach vielen Versuchen fanden Richards und Merigold es am geeignetsten, das Uranobromid zunächst mit Wasserstoffsuperoxyd in Uranylbromid zu verwandeln. Dass dies ohne Verlust möglich ist, bewiesen sie folgendermafsen.

Durch eine Lösung von 0,5 *g* Bromid in 250 *cc* Wasser und 50 *cc* Schwefelsäure, zu der Wasserstoffsuperoxyd gesetzt war, wurde ein Luftstrom geleitet, der dann durch eine Jodkaliumstärkelösung und schliesslich durch eine Lösung von Silbernitrat ging. Da sich weder in der Jodkaliumstärkelösung eine Blaufärbung, noch in der Silberlösung ein Niederschlag zeigte, war es erwiesen, dass die Oxydation des Uranobromids zu Uranylbromid mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd ohne Verlust von Brom vor sich geht.

Bei der eigentlichen Atomgewichtsbestimmung gingen die Verfasser von käuflichem, chemisch reinem Uranacetat aus und führten dasselbe durch Fällung mit Ammon und Auflösung des Niederschlags in Salzsäure in das Chlorid über. Aus der schwach sauren Lösung dieser

Verbindung wurde mit Schwefelwasserstoff etwas Uranylsulfid gefällt, in der Absicht, damit etwa vorhandene kolloidale andere Metalle, die sich sonst der Fällung entziehen könnten, mit niederzuschlagen. Dann wurde der Schwefelwasserstoff weggekocht und die Flüssigkeit nach längerem Stehen dekantiert. Das Uranchlorid wurde nun in das Ammonurankarbonat übergeführt und mittels Schwefelammoniums Eisen und Thonerde daraus entfernt. Darauf wurde das Uran nach Ansäuern mit Salzsäure, Wegkochen der Kohlensäure und Neutralisation mit Ammoniak durch Zusatz von Schwefelammonium als Uransulfid gefällt. Beim Auswaschen geht seine sonst rote oder gelbe Farbe in schwarz über, da es sich in Oxyd und Schwefel spaltet, beim Glühen verwandelt es sich dann in das grüne Uranoxydul. Die Überführung des Uranoxyduloxyds in Uranylnitrat geschah durch Lösen in destillierter Salpetersäure, aus welcher Lösung letztere Verbindung in reichlicher Menge auskristallisierte. Durch mehrfaches Umkristallisieren zuerst aus saurer, dann aus wässeriger Lösung wurde das Uranylnitrat gereinigt und durch Glühen im Platintiegel in das Uranoxyd verwandelt. Nachdem sich Richards und Merigold noch davon überzeugt hatten, dass in dem erhaltenen Produkt keine Spur einer radioaktiven Substanz vorhanden war, gingen sie dazu über, das Uranoxyd in Uranobromid überzuführen. Sie verwandten zu diesem Zweck ganz besonders gereinigtes Brom. Betreffs dieser Reinigung, sowie der Reinigung der zur Analyse verwandten Reagenzien verweise ich auf das Original. Die Analysenmethode selbst ist schon oben beschrieben worden. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche zeigen folgende Tabellen:

Atomgewicht des Urans.

O = 16,000; Ag = 107,93; Br = 70,955.

Erste (vorläufige) Versuchsreihe: $UBr_4 : 4\,AgBr$.

Gesamtgewicht von Uranobromid + Natriumbromid im Vakuum *g*	Gewicht des wegen des NaBr-Gehaltes korrigierten Uranobromides *g*	Gesamtgewicht des AgBr im Vakuum *g*	Gewicht des Bromsilbers, korrigiert für das Natriumbromid *g*	Die 100 Teilen Bromsilber äquivalenten Teile Uranobromid *g*	Atomgewicht des Urans
2,20795	2.2058	2,97391	2,9699	74,272	238,36
1,44321	1,4418	1,94272	1,9401	74,316	238,69
1,40639	1,4050	1,89355	1,8910	74,299	238,56
1,17607	1,1749	1,58396	1,5818	74,276	238,39
			Im Mittel:	74,289	238,50

Zweite Versuchsreihe: UBr_4 : 4 Ag Br.

Gesamtgewicht von Uranobromid + Natriumbromid im Vakuum g	Gewicht des wegen des NaBr-Gehaltes korrigierten Uranobromides g	Gesamtgewicht des AgBr im Vakuum g	Gewicht des Bromsilbers, korrigiert für das Natriumbromid g	Die 100 Teilen Bromsilber äquivalenten Teile Uranobromid g	Atomgewicht des Urans
1,80174	1,7999	2,42588	2,4226	74,296	238,54
1,06723	1,0662	1,43713	1,4352	74,290	238,50
1,85698	1,8551	2,50009	2,4967	74,302	238,59
			Im Mittel:	74,296	238,54

Dritte Versuchsreihe: UBr_4 : 4 Ag.

Gewicht des Uranobromides mit allen Korrektionen in g	Gew. des Silbers (im luftleeren Raum); nicht für Na Br korrigiert, in g	Korrigiertes Gewicht des Silbers in g	Gew. des 100 g Silber entsprechenden Uranobromides in g	Atomgewicht des Urans
1,7999	1,39365	1,3918	129,322	238,49
1,0662	0,82559	0,8245	129,315	238,46
1,8551	1,43617	1,4342	129,347	238,60
			Im Mittel:	238,52

Mittelwert aller Bestimmungen 238,52
Mittelwert der sechs letzten Bestimmungen . . 238,53

Richards und Merigold halten trotz der Sorgfalt, die sie in jeder Beziehung bei ihren Untersuchungen haben walten lassen, die von ihnen gefundene Zahl für das Atomgewicht des Urans wohl für annähernd, aber nicht für absolut richtig, da dieses Element wegen seiner verschiedenen Wertigkeit und der ungünstigen Eigenschaften seiner Verbindungen die Ausführung einer Atomgewichtsbestimmung zu einer äusserst schwierigen macht.

Fig. I.

b

a

Fig. II.

A.

B.

p

h

l

h'

l'

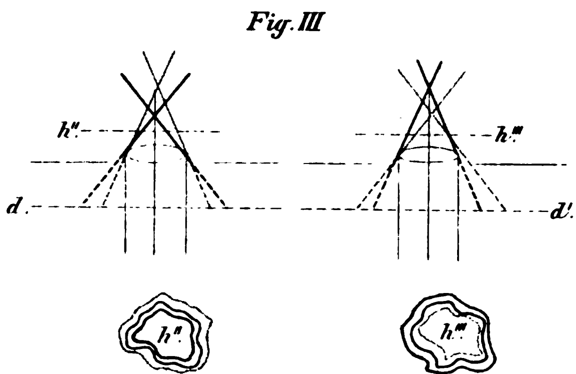
p

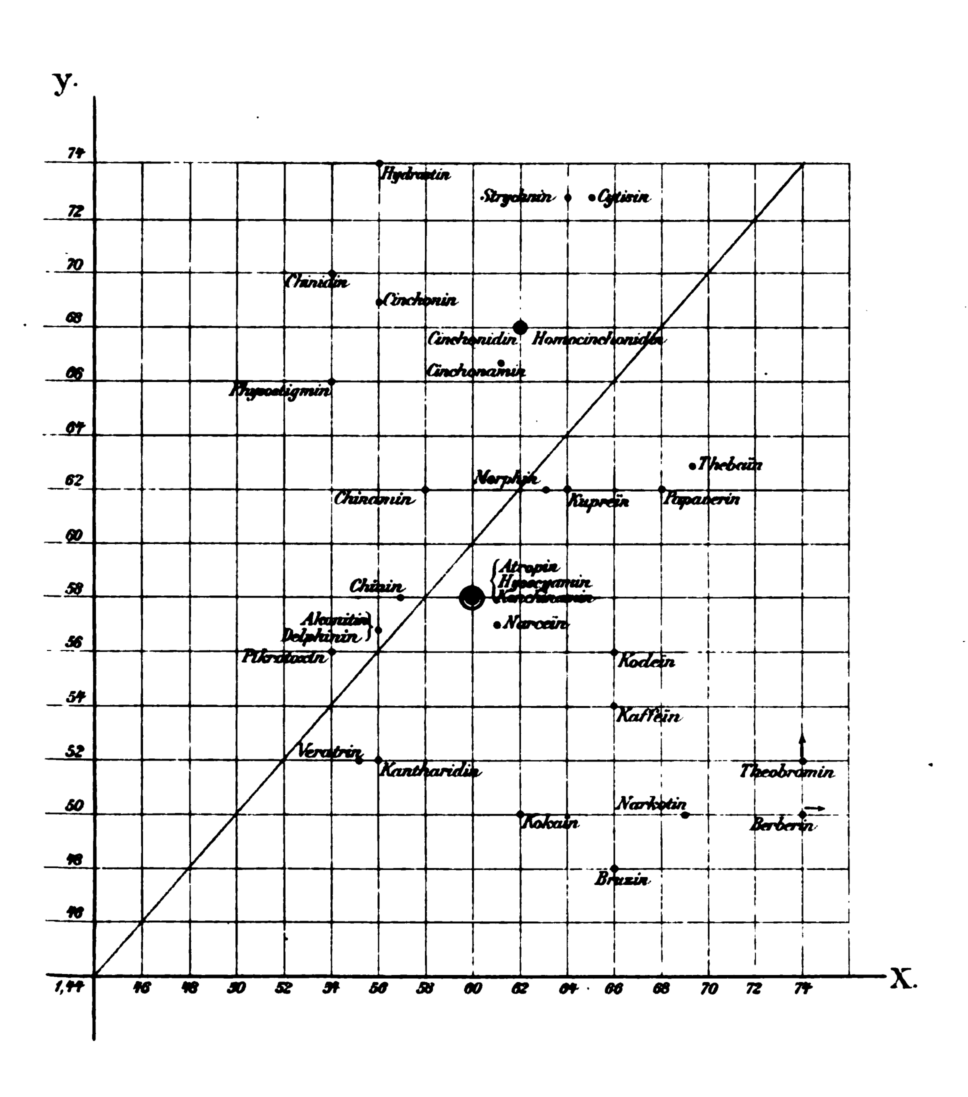
h.

l.

h'.

l'.





Druckerei v. H. Stürtz, Würzburg. C. W. Kreidels Verlag in Wiesbaden

Gasometrische Bestimmungsmethode des Calciums, Baryums, Strontiums und Kaliums; eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Kupfers.

Von

E. Riegler.

I. Calciumbestimmung.

Das Prinzip der gasometrischen Bestimmung des Calciums beruht auf folgenden 2 Reaktionen:

1. Lösliche Calciumsalze bilden mit Jodsäure Calciumjodat [$Ca(JO_3)_2$], welche Verbindung in Wasser sehr wenig und in verdünntem Alkohol unlöslich ist:

$$CaCl_2 + 2\,HJO_3 = Ca(JO_3)_2 + 2\,HCl.$$

2. Calciumjodat, mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammengebracht, entwickelt Stickstoff:

$$Ca(JO_3)_2 + 3\,N_2H_4H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,HJ + 6\,H_2O + 3\,N_2.$$

Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Messröhre aufgesammelten Stickstoffes das entsprechende Gewicht Calciumoxyd berechnen.

In der Tat ergibt eine einfache Rechnung, unter Zugrundelegung obiger Gleichungen, dass man für 1 *mg* Stickstoff 0,664 *mg* CaO in Rechnung zu bringen hat.

Der zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode nötige Apparat ist in dieser Zeitschrift Band **41**, Seite 678 abgebildet und dort auch näher beschrieben.[1])

Das Verfahren ist folgendes: In ein Erlenmeyer-Kölbchen von 50 *cc* Inhalt bringt man 10 *cc* von der das Calciumsalz[2]) enthaltenden Lösung; man fügt hinzu 1 *g* reine Jodsäure (Acidum jodicum purissimum pro analysi) und erhitzt über einer Flamme, unter häufigem Schwenken des Kölbchens, bis zum Sieden; nun stellt man das Kölbchen in kaltes Wasser, verschliesst nach dem Erkalten mit einem Korkstopfen luftdicht, schüttelt 1—2 Minuten lang kräftig[3]) durch und lässt etwa $^1/_2$ Stunde stehen. Nach Ablauf dieser Zeit wird der kristallinische, aus Calciumjodat bestehende Niederschlag auf einem kleinen Filterchen (9 *cm* Durchmesser) gesammelt und mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol (95 $^0/_0$) und Wasser gewaschen, bis man davon etwa 50—60 *cc* verbraucht hat.

Man nimmt nun das Filterchen (mit dem Niederschlag) vorsichtig aus dem Trichter, rollt es ein wenig zusammen, presst es zwischen Filtrierpapier (um den Alkohol, soweit es so möglich, zu entfernen) und gibt es in das innere Zylinderchen des Entwickelungsgefässes; in die äussere Abteilung giesst man vorsichtig 50 *cc* einer 2 prozentigen Hydrazinsulfatlösung.[4])

Man entfernt den Glashahn von seiner Stelle, verschliesst das Entwickelungsgefäss mit dem Stopfen[5]) luftdicht und senkt es in das Kühl-

---

[1]) Derselbe ist bei P. Altmann in Berlin und bei Franz Hugershoff in Leipzig erhältlich.

[2]) Mehr als 0,07—0,075 *g* CaO darf zu einer Bestimmung nicht angewandt werden, weil sonst das Stickstoffvolumen in dem Gasmessrohr keinen Platz finden würde.

[3]) Dieses kräftige Schütteln nach dem Erkalten der Flüssigkeit ist unbedingt notwendig.

[4]) Diese wird dargestellt, indem man 20 *g* Hydrazinsulfat ($N_2H_4H_2SO_4$) in einem Becherglas mit 200 *cc* Wasser bis zur Auflösung sieden lässt und mit destilliertem Wasser auf 1 *l* auffüllt.

[5]) Ist derselbe von Glas, so ist es gut, ihn mit Vaselin zu befetten.

gefäss, in welchem sich genug Wasser befindet, um den Stopfen eben zu erreichen.

Die Niveaukugel wird so eingestellt, dass das Wasserniveau in ihr und in der Gasmessröhre sich in gleicher Ebene mit dem Teilstrich 0 befindet. Nach etwa 5 Minuten wird der Glashahn an seine Stelle fest eingesetzt und zwar so, dass das Entwickelungsgefäss mit der Gasmessröhre kommuniziert. Man hebt nun das Entwickelungsgefäss aus dem Kühlgefässe heraus, schüttelt es kräftig $^1/_2$ Minute, wartet einige Minuten ab, schüttelt wieder $^1/_2$ Minute und wiederholt diese Prozedur, bis der Inhalt des Entwickelungsgefässes fast farblos wird. In dem Maſse, in welchem Stickstoff frei wird, sinkt natürlich der Wasserspiegel in der Gasmessröhre; durch Senken der Niveaukugel soll der Wasserspiegel von Zeit zu Zeit, während das Gas sich entwickelt, gleich hoch gestellt werden.

Nachdem der Inhalt des Entwickelungsgefässes fast farblos geworden, stellt man dasselbe wieder in das Kühlgefäss; nach Ablauf von etwa 10 Minuten wird der Wasserspiegel in gleiche Höhe gestellt und das Gasvolumen, die Temperatur und der Barometerstand abgelesen.

Das abgelesene Volumen Stickstoff wird mittels folgender Tabelle in das entsprechende Gewicht umgerechnet, indem man es mit dem entsprechenden Faktor[1]) multipliziert; das Produkt, mit dem Faktor 0,664 multipliziert, ergibt die Menge CaO, ausgedrückt in Milligrammen. Zum Beispiel das abgelesene Volumen Stickstoff bei 15^0 und 755 *mm* Druck war 92 *cc*; aus der Tabelle entnimmt man für obige Verhältnisse den Faktor 1,158; $92 \times 1,158 = 106,53$ *mg* Stickstoff und demnach $106,53 \times 0,664 = 70,7$ *mg* CaO.[2])

---

[1]) Vor der Entnahme der Faktoren aus der Tabelle muss der abgelesene Barometerstand auf 0^0 reduziert werden. Zu diesem Zwecke zieht man von dem abgelesenen Barometerstande bei einer Temperatur von 10—12^0 1 *mm*, bei 13—19^0 2 *mm* und bei 20—25^0 3 *mm* ab.

[2]) In der das Calcium enthaltenden Lösung dürfen keine Baryum-, Strontium- und Mangansalze vorhanden sein.

Barometerstand	Gewicht eines Kubikzentimeters							
	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	1,100	1,095	1,090	1,085	1,080	1,075	1.070	1.065
702	1,103	1,098	1.093	1,088	1.084	1,079	1,074	1,068
704	1,106	1,101	1,097	1,092	1,087	1,082	1,077	1,072
706	1,110	1,105	1,100	1,095	1,090	1,085	1,080	1,075
708	1,113	1,108	1,103	1,098	1,093	1,088	1,083	1,078
710	1,116	1,111	1,106	1,101	1,096	1,091	1,086	1.081
712	1,119	1,114	1,109	1.104	1,099	1,094	1,089	1,084
714	1,122	1,117	1,112	1,107	1.102	1,097	1,092	1,087
716	1,125	1,121	1,116	1,110	1,106	1.101	1,095	1.090
718	1,129	1,124	1,119	1,114	1,109	1,104	1,099	1,093
720	1,132	1,127	1,122	1,117	1,112	1,107	1,102	1,096
722	1,135	1,130	1,125	1,120	1,115	1,110	1,105	1.100
724	1,138	1,133	1,128	1,123	1,118	1,113	1,108	1,103
726	1,141	1.136	1,131	1,126	1,121	1,116	1,111	1,106
728	1,145	1,140	1,135	1,129	1,124	1,119	1,114	1,109
730	1,148	1,143	1,138	1,133	1,128	1.122	1,117	1,112
732	1,151	1,146	1,141	1,136	1,131	1,125	1.120	1,115
734	1,154	1,149	1,144	1,139	1,134	1,129	1,123	1,118
736	1,157	1,152	1,147	1,142	1,137	1,132	1,127	1,121
738	1,161	1,155	1,150	1,145	1,140	1,135	1,130	1,124
740	1,164	1,159	1,154	1,148	1,143	1,138	1,133	1,128
742	1,167	1,162	1,157	1,152	1,146	1,141	1,136	1,131
744	1,170	1,165	1,160	1,155	1.149	1,144	1,139	1,134
746	1,173	1,168	1,163	1,158	1,153	1,147	1,142	1.137
748	1,176	1,171	1,166	1,161	1,156	1,151	1,145	1,140
750	1,180	1,175	1,169	1,164	1,159	1,154	1,148	1,143
752	1,183	1,178	1,173	1,167	1,162	1,157	1,152	1,146
754	1,186	1,181	1,176	1,170	1,165	1,160	1,155	1,149
756	1,189	1,184	1,179	1,174	1.168	1,163	1,158	1,152
758	1,192	1,187	1,182	1,177	1,171	1,166	1,161	1.156
760	1,196	1,190	1,185	1,180	1,175	1,169	1,164	1,159
762	1,199	1,194	1,188	1,183	1,178	1.172	1,167	1,162
764	1,202	1,197	1,191	1,186	1,181	1,176	1,170	1,165
766	1,205	1,200	1,195	1,189	1.184	1,179	1,173	1,168
768	1,208	1.203	1,198	1,193	1,187	1.182	1.176	1,171
770	1,212	1,206	1,201	1,196	1,190	1,185	1,180	1,174

Stickstoff in Milligrammen.

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
1,060	1,055	1,050	1,044	1,039	1,034	1,029	1,023	700
1,063	1,058	1,053	1,047	1,042	1,037	1,032	1,026	702
1,066	1,061	1,056	1,051	1,045	1,040	1,035	1,029	704
1,070	1,064	1,059	1,054	1,049	1,043	1,038	1,032	706
1,073	1,067	1,062	1,057	1,052	1,046	1,041	1,035	708
1,076	1,070	1,065	1,060	1,055	1,049	1,044	1,038	710
1,079	1,074	1,068	1,063	1,058	1,052	1,047	1,041	712
1,081	1,077	1,072	1,066	1,061	1,055	1,050	1,044	714
1,085	1,080	1,075	1,069	1,064	1,058	1,053	1,047	716
1,088	1,083	1,078	1,072	1,067	1,061	1,056	1,050	718
1,091	1,086	1,081	1,075	1,070	1,064	1,059	1,053	720
1,094	1,089	1,084	1,078	1,073	1,067	1,062	1,056	722
1,097	1,092	1,087	1,081	1,076	1,070	1,065	1,059	724
1,101	1,095	1,090	1,085	1,079	1,073	1,068	1,062	726
1,104	1,098	1,093	1,088	1,082	1,076	1,071	1,065	728
1,107	1,101	1,096	1,091	1,085	1,080	1,074	1,068	730
1,110	1,104	1,099	1,094	1,088	1,083	1,077	1,071	732
1,113	1,108	1,102	1,097	1,091	1,086	1,080	1,074	734
1,116	1,111	1,105	1,100	1,094	1,089	1,083	1,077	736
1,119	1,114	1,108	1,103	1,097	1,092	1,086	1,080	738
1,122	1,117	1,111	1,106	1,100	1,095	1,089	1,083	740
1,125	1,120	1,115	1,109	1,103	1,098	1,092	1,087	742
1,128	1,123	1,118	1,112	1,107	1,101	1,095	1,090	744
1,132	1,126	1,121	1,115	1,110	1,104	1,098	1,093	746
1,135	1,129	1,124	1,118	1,113	1,107	1,101	1,096	748
1,138	1,132	1,127	1,121	1,116	1,110	1,104	1,099	750
1,141	1,135	1,130	1,124	1,119	1,113	1,107	1,102	752
1,144	1,138	1,133	1,127	1,122	1,116	1,110	1,105	754
1,147	1,141	1,136	1,130	1,125	1,119	1,113	1,108	756
1,150	1,145	1,139	1,133	1,128	1,122	1,117	1,111	758
1,153	1,148	1,142	1,136	1,131	1,125	1,120	1,114	760
1,156	1,151	1,145	1,139	1,134	1,128	1,123	1,117	762
1,159	1,154	1,148	1,142	1,137	1,131	1,126	1,120	764
1,162	1,157	1,151	1,145	1,140	1,134	1,129	1,123	766
1,165	1,160	1,154	1,148	1,143	1,137	1,132	1,126	768
1,169	1,163	1,158	1,152	1,146	1,140	1,135	1,129	770

Zur Kontrollbestimmung wurde eine Lösung von 1 *g* Kalkspat in 100 *cc* Wasser unter Zuhilfenahme von 2 *cc* H Cl benutzt, so dass 1 *cc* dieser Lösung 0,0056 *g* Ca O entsprach. Zu jeder Bestimmung wurde so viel Wasser gebracht, dass das Volumen 10 *cc* ausmachte. Die Resultate sind, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, sehr gute.

Calcium-karbonat-lösung in *cc*	Ent-sprechende Menge Ca O in *mg*	Ent-wickeltes Volum Stickstoff in *cc*	Tempe-ratur °C.	Baro-meter-stand in *mm*	Berechnetes Gewicht Stickstoff in *mg*	Gefundene Menge Ca O in *mg*	Differenz in *mg*
0,2	1,12	1,5	19	764	1.72	1,14	+ 0,02
0,5	2,80	3,7	19	762	4,24	2,81	+ 0,01
1,0	5,60	7,5	19	752	8,49	5,63	+ 0,03
2,0	11,20	14.8	17	755	16,97	11,26	+ 0,06
3,0	16,80	22,0	17	755	25,23	16.75	— 0,05
4,0	22.40	29,4	17	755	33,72	22,39	— 0,01
5,0	28,00	37,4	19	752	42,30	28,08	+ 0,08
6,0	33,60	44,4	19	762	50.97	33,70	+ 0.1
7,0	39,20	52,4	18	747	59,20	39,30	+ 0,1
8,0	44,80	58,3	19	770	67,62	44,90	+ 0.1
9,0	50,40	65,8	17	755	75,53	50,15	— 0,25
10,0	56.00	74,5	19	752	84,33	55,99	— 0,01
11,0	61,60	80,2	19	768	92,79	61,61	+ 0.01
12,0	67,20	87,5	19	768	101,23	67,21	+ 0,01

II. Baryum- und Strontiumbestimmung.

Das Prinzip der gasometrischen Bestimmung wie auch das Verfahren ist genau dasselbe wie bei der Calciumbestimmung. Es entspricht 1 *mg* Stickstoff 1,821 *mg* Ba O, respektive 1,23 *mg* Sr O. Die Menge Ba O, welche zu einer Bestimmung gelangen soll, darf nicht mehr als 0,180 *g* betragen und die Menge Sr O nicht mehr als 0,120 *g*.

Die betreffenden Lösungen dürfen keine Calcium- und Mangansalze enthalten. Die Resultate sind sehr gute.

Erwähnen will ich noch, dass nach obiger Methode auch Mangan bestimmt werden kann; nur dürfen keine Calcium-, Baryum- und Strontiumsalze anwesend sein. 1 *mg* Stickstoff = 0,844 *mg* MnO.

III. Kaliumbestimmung.

Das Prinzip der Methode beruht auf der Eigenschaft des Kaliumplatinchlorids[1]), mit Jodsäure im Überschuss zusammengebracht Kaliumtrijodat zu bilden, welcher Körper in verdünntem Alkohol unlöslich ist:

$$1)\quad K_2PtCl_6 + 6HJO_3 = 2KH_2(JO_3)_3 + H_2PtCl_6.$$

Kaliumtrijodat, mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammengebracht, entwickelt Stickstoff:

$$2)\quad 2KH_2(JO_3)_3 + 9N_2H_4H_2SO_4 =$$
$$K_2SO_4 + 8H_2SO_4 + 6HJ + 18H_2O + 9N_2.$$

Man kann demnach aus dem entwickelten Volumen Stickstoff die Menge Kaliumplatinchlorid, respektive Kaliumoxyd berechnen. In der Tat folgt, wie eine einfache Rechnung zeigt, aus obiger Formel, dass 1 *mg* Stickstoff 1,922 *mg* K_2PtCl_6 oder 0,3726 *mg* K_2O entspricht.

Der Apparat ist genau derselbe wie derjenige, welcher früher bei der Calciumbestimmung beschrieben wurde. Das Verfahren ist folgendes:

Man bringt in ein Kölbchen von 75 *cc* Inhalt das in 10 *cc* Wasser gelöste Kaliumplatinchlorid[2]), fügt 1 *g* reine kristallisierte Jodsäure hinzu, erwärmt über einer Flamme (unter öfterem Schütteln des Kölbchens) bis zum Sieden, entfernt in diesem Augenblicke das Kölbchen von der Flamme und giesst in dasselbe 30 *cc* Alkohol von 95—96 $^0/_0$; man schwenkt das Kölbchen einigemal, stopft es zu und lässt es $1^1/_2$ Stunden ruhig stehen.

Nach Ablauf dieser Zeit wird der kristallinische Niederschlag auf einem kleinen Filterchen (9 *cm* Durchmesser) gesammelt; die letzten an der Wand des Kölbchens haftenden Reste werden unter Zuhilfenahme von 95 prozentigem Alkohol ebenfalls auf das Filterchen gebracht und der Niederschlag wird mit Alkohol von 95 $^0/_0$ so lange gewaschen, bis etwa 50—60 *cc* davon verbraucht sind[3]), oder bis die saure Reaktion verschwindet.

Man nimmt nun das Filterchen vorsichtig aus dem Trichter, legt es ein wenig zusammen, presst es zwischen einigen Lagen Filtrierpapier

---

[1]) Oder auch anderer in Wasser löslicher Kaliumverbindungen, falls sie im reinen Zustande vorliegen.

[2]) Welches aber die Menge von 0,200 *g* nicht übersteigen darf, widrigenfalls das nach obigen Prinzipien entwickelte Volumen Stickstoff grösser als das Fassungsvermögen der Gasmessröhre sein würde.

[3]) Dies Waschen ist notwendig, um den Überschuss an Jodsäure vollständig zu entfernen.

und bringt es in das innere Gefässchen des Entwickelungsgefässes; in die äussere Abteilung lässt man 50 *cc* einer 2 prozentigen Hydrazinsulfatlösung einfliessen.

Nun wird weiter genau so verfahren, wie dies oben bei der Calciumbestimmung beschrieben wurde. Das entwickelte Volumen Stickstoff wird nun in das entsprechende Gewicht umgerechnet und dasselbe mit dem Faktor 1,922 multipliziert, das Produkt ergibt die Menge Kaliumplatinchlorid, ausgedrückt in Milligrammen.

Wird das berechnete Gewicht Stickstoff mit dem Faktor 0,3726 multipliziert, so erhält man die entsprechende Menge K_2O in Milligrammen. In der folgenden Tabelle habe ich die Bestimmungen, welche mit genau abgewogenen Mengen Kaliumplatinchlorid ausgeführt wurden, zusammengestellt.

Angewandte Menge K_2PtCl_6 in *mg*	Entwickeltes Volumen Stickstoff in *cc*	Temperatur in ⁰ C.	Barometerstand in *mm*	Gewicht des Stickstoffs in *mg*	Gefundenes Gewicht K_2PtCl_6 in *mg*	Differenz in *mg*
204,3	94,2	22	760	106,26	204,2	— 0,1
165,2	77	24	760	86,01	165,3	+ 0,1
144,7	66,6	21	757	75,06	144,3	— 0,4
117,8	54,6	22	756	61,26	117,7	— 0,1
114,7	53,5	22	752	59,71	114,7	—
84,0	39,0	22	757	43,76	84,1	+ 0,1
44,6	20,6	21	755	23,15	44,5	— 0,1
20,5	9,6	23	749	106,0	20,4	— 0,1

Hat man ein reines Kaliumsalz in Lösung, so ist die Abscheidung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid nicht notwendig; sind aber ausser dem Kaliumsalze auch andere Salze in Lösung, so muss man das Kalium als Kaliumplatinchlorid abscheiden und mit diesem so verfahren, wie oben beschrieben wurde.

IV. Kupferbestimmung.

1. Gasometrische Methode.

Das Prinzip ist folgendes: Kupfersalzlösungen bilden mit Jodsäure Kupferjodat $Cu(JO_3)_2$, welcher Körper in Alkohol unlöslich ist:

$$1)\quad CuSO_4 + 2HJO_3 = Cu(JO_3)_2 + H_2SO_4.$$

Kupferjodat, mit Hydrazinsulfat zusammengebracht, macht Stickstoff frei:

$$2)\ Cu(JO_3)_2 + 3\,N_2H_4\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,HJ + 6\,H_2O + 3\,N_2.$$

Es entspricht demnach 1 *mg* Stickstoff 0,755 *mg* Kupfer.

Man verfährt, wie folgt: In ein Erlenmeyerkölbchen (50 *cc*) gibt man 15 *cc* Kupferlösung, fügt 1 *g* kristallisierte Jodsäure hinzu und erhitzt über einer Flamme bis zum Sieden (unter öfterem Schwenken); man entfernt das Kölbchen von der Flamme und giesst in die Mischung 25 *cc* Alkohol (95 %); man schwenkt einigemal, stellt das Kölbchen in kaltes Wasser und lässt etwa 1 Stunde stehen.

Der Niederschlag, bestehend aus Kupferjodat $Cu(JO_3)_2$, H_2O, wird auf einem kleinen Filterchen gesammelt, mit Alkohol (95 %) gewaschen (etwa 50 *cc* sind genügend), und nun das Filterchen zwischen Filtrierpapier etwas zusammengedrückt, um die Hauptmenge des Alkohols zu entfernen.

Jetzt gibt man das Filterchen in das innere Gefässchen des Entwickelungsgefässes; in die äussere Abteilung bringt man etwa 50 *cc* einer 2 prozentigen Hydrazinsulfatlösung und verfährt nun weiter genau wie bei der Calciumbestimmung. Das abgelesene Volumen Stickstoff wird in Milligramme umgerechnet, und das so erhaltene Gewicht, mit dem Faktor 0,755 multipliziert, ergibt die Kupfermenge in Milligrammen[1]).

Als Kontrolle wurden Kupferlösungen von gewichtsanalytisch genau bestimmtem Kupfergehalte nach dieser Methode untersucht, und die Resultate in nachstehender Tabelle verzeichnet.

Angewandte Kupfermenge in *mg*	Entwickeltes Volum Stickstoff in *cc*	Temperatur in °C.	Barometerstand in *mm*	Gewicht Stickstoff in *mg*	Berechnetes Gewicht Kupfer in *mg*	Differenz zwischen der angewandt. u. gefunden. Kupfermenge *mg*
4,02	4,8	16	759	5,57	4,18	+ 0,16
8,04	9,6	24	748	10,52	7,94	— 0,10
32,16	39,0	25	749	42,18	32,17	+ 0,01
48,24	58,5	25	749	63,94	48,27	+ 0,03
86,00	100,0	18	751	113,80	85,9	— 0,10

[1]) Die Menge Kupfer, welche zu einer Bestimmung dienen soll, darf nicht mehr als 80 *mg* betragen, widrigenfalls das Volumen Stickstoff das Fassungsvermögen der Gasmessröhre übersteigen würde.

2. Gravimetrische Methode.

Der Körper, welcher durch Jodsäure aus einer Kupfersalzlösung gefällt wird, besteht aus $Cu(JO_3)_2 + H_2O$; es entspricht demnach 1 Teil dieser Verbindung 0,1474 Teilen metallischen Kupfers.

Man bringt in ein Kölbchen die Kupferlösung, deren Volum 15 *cc* betragen soll, fügt hinzu eine Menge Jodsäure (acid. jodic. pur. cryst.), welche etwa 8—10 mal so gross ist als die zu bestimmende Kupfermenge, und erhitzt unter häufigem Umschwenken bis zum Sieden; in diesem Augenblicke entfernt man das Kölbchen von der Flamme und giesst in die heisse Mischung 25 *cc* Alkohol von 95 %, schüttelt und lässt etwa 2 Stunden stehen.

Der Niederschlag von Kupferjodat wird auf einem kleinen, vorher getrockneten und gewogenen Filterchen (9 *cm* Durchmesser) gesammelt, mit Alkohol von 95 % bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, 24 Stunden über Schwefelsäure in einem Exsikkator getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz, multipliziert mit dem Faktor 0,1474, ergibt die Kupfermenge in Grammen. Ich führe folgende Beleganalysen an.

Angewandte Menge Kupfer in *g*	Gefunden $Cu(JO_3)_2 + H_2O$ in *g*	Kupfermenge berechnet $Cu(JO_3)_2 + H_2O \times 0,1474$ *g*	Differenz zwischen der angew. und gefundenen Menge Kupfer in *g*
0,0426	0,2900	0,0427	+ 0,0001
0,1272	0,8650	0,1275	+ 0,0003
0,1540	1,0458	0,1541	+ 0,0001
0,1677	1,1410	0,1681	+ 0,0004

Zu bemerken ist nur, dass die Kupferlösungen keine anderen Salze enthalten dürfen, welche mit Jodsäure unter obigen Bedingungen ebenfalls unlösliche Salze bilden.

Über die quantitative Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen.[1])

Von

Dr. Jar. Milbauer und **Vl. Staněk.**

Das käufliche Ammoniak und die Ammoniumsalze enthalten oft grössere Mengen von Pyridinbasen oder deren Salzen. In der Literatur findet man über dieses Vorkommen und über die Erkennung und Bestimmung des Pyridins folgende Arbeiten:

Nach Lunge wird behufs Nachweises von Pyridin[2]) ein Streifen Filtrierpapier mit dem betreffenden käuflichen Ammoniak getränkt und dasselbe langsam an der Luft verdampfen gelassen. Das minder flüchtige Pyridin bleibt zurück und wird an seinem eigentümlichen Geruch erkannt.

Ost[3]) sättigt das Ammoniak unvollständig mit Salzsäure; dabei wird zuerst das Ammoniak neutralisiert und der Pyridingeruch tritt deutlich hervor. Man destilliert die fast neutralisierte Flüssigkeit, fängt das Destillat in Salzsäure auf, dampft zur Trockne ab, extrahiert den Rückstand mit Alkohol und fällt den alkoholischen Auszug mit Platinchlorid. Nach dem Ausscheiden von Ammoniumplatinchlorid kristallisieren die orange gefärbten Prismen von Pyridinplatinchlorid aus.

In alkoholischen Flüssigkeiten wird die Gegenwart der Pyridinbasen, nach vorhergehendem Alkalischmachen der Flüssigkeit, mittels Cadmiumchlorids erkannt, welche Lösung einen kristallinischen Niederschlag ausscheidet.[2])

Schweissinger[2]) setzt zu 10 *cc* der alkoholischen, Pyridinbasen enthaltenden Flüssigkeit 10 Tropfen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid. Es entsteht bei Anwesenheit von Pyridin ein kristallinischer Niederschlag, und zwar noch bei einem Gehalt von nur 0,025 $^0/_0$.

Quantitativ wird dasselbe in alkoholischen Flüssigkeiten durch Titration mittels $^n/_{10}$-Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator bestimmt.

---

[1]) Dem V. internationalen Kongress für angewandte Chemie vorgelegt.

[2]) Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, S. 687; Bd. III, S. 424, 455.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **28**, 271—272.

K. E. Schultze[1]) empfiehlt, bei der Titration von Pyridinlösungen Eisensesquihydroxyd als Indikator zu benutzen, welches, anfangs suspendiert, nach der Neutralisation des Pyridins verschwindet.

In Denaturierungsgemischen bestimmt man die Pyridinbasen nach den vom deutschen Bundesrat (21. Juni 1888) angegebenen Normen, durch Titration mit Normal-Säure unter Anwendung von Kongopapier als Indikator.

In vorliegender Arbeit haben wir eine Methode zur Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und Aminen ausgearbeitet, die sich darauf gründet, dass wohl das Ammoniak ein Karbonat liefert, keineswegs aber die Pyridinbasen.

Versetzt man ein Gemisch von Ammoniak und Pyridin mit Chlorcalcium und leitet Kohlensäure ein, so bildet sich kohlensaurer Kalk und Chlorammonium.

$$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$
$$(NH_4)_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3 + 2\,(NH_4)Cl.$$

Das Pyridin, welches hierbei kein Karbonat liefert, bleibt frei. Ebenso verhält es sich, wenn man die Salze beider Basen mit Ätzkalk neutralisiert. Die Basen werden frei und es bildet sich das Kalksalz. Nach dem Einleiten der Kohlensäure treten die eben erwähnten Reaktionen ein und das Pyridin bleibt frei. Wie Ammoniak verhalten sich auch aliphatische Amine.

Wir haben zuerst versucht, das neben Ammonium- und Aminsalzen frei vorhandene Pyridin durch Destillation zu isolieren. Dabei wurde jedoch beobachtet, dass das gebildete Calciumbikarbonat mit den Salzen reagiert und die Basen frei macht, welche dann mit Pyridin überdestillieren. Wir sahen uns also gezwungen, das Pyridin auf kaltem Wege ohne Destillation zu trennen, und wendeten zu diesem Zwecke die Extraktion mit Äther an.

Als Ausgangsmaterial, mit welchem wir die Extraktions- und Titrationsversuche angestellt haben, diente Pyridinplatinchlorid, welches leicht hergestellt werden kann. Durch Glühen und Wägen des zurückbleibenden Platins findet man den äquivalenten Stickstoffgehalt und durch die Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge bekommt man das freie Pyridin. Die reduzierte Pyridinplatinchloridlösung wurde mit Äther im Extraktionsapparate in der Kälte behandelt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1877, S. 3391.

Es gaben 0,3 *g* Pyridinplatinchlorid, 0,1035 *g* Pt, entsprechend 4,87 % N.

0,5 *g* Pyridinplatinchlorid wurden reduziert, das freie Pyridin mit Äther extrahiert und durch Titration bestimmt. Es wurden 17,9 *cc* $^n/_{10}$-H_2SO_4 zur Neutralisation verbraucht, entsprechend 5,01 % N.

Bei einem anderen Versuche wurden auf 0,15 *g* Pyridinplatinchlorid 4,8 *cc* $^n/_{10}$-H_2SO_4 verbraucht, entsprechend 4,48 % N.

Die Extraktion dauerte jedesmal 4 Stunden.

Die eigentliche Pyridinbestimmung im Extrakte bietet ziemliche Schwierigkeiten. Bei der Titration unter Anwendung der üblichen Indikatoren ist der Farbenumschlag nicht deutlich genug, und es gelingt erst nach langer Übung, wenigstens technisch zulässige Resultate zu erzielen.

Es gelang uns jedoch, im Patent-Blau [1]) einen Indikator aufzufinden, der unter gewissen Umständen eine auf $^1/_{10}$ *cc* $^n/_{10}$-H_2SO_4 exakte Titration ermöglicht. Man arbeitet am besten auf folgende Weise. Der ätherische Auszug wird mit 2 Tropfen einer 1prozentigen wässerigen Lösung des erwähnten Patentblaus versetzt und dann so viel $^n/_{10}$-H_2SO_4 zugegeben, dass die Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln gelbgrün bleibt; nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Natriumchlorid, dass eine gesättigte Lösung desselben entstehen kann, wird mit $^n/_{10}$-Lauge zurücktitriert. Die Flüssigkeit wird bei Zusatz der Normallauge grün, bis sie bei vollständiger Neutralisation plötzlich blau wird. Unter diesen Bedingungen ist die Endreaktion vollkommen scharf.

Zur Bestimmung des Pyridins lässt sich auch die von M. Krüger [2]) modifizierte Kjeldahl'sche Methode anwenden; da jedoch die Beendigung der Reaktion mehrstündiges Erwärmen erfordert, haben wir der Titration den Vorzug gegeben.

Neben den angeführten Versuchen mit Pyridinplatinchlorid haben wir auch Versuche mit reinem Pyridin (Siedepunkt 116—118° C.) von Dr. Th. Schuchardt gemacht. Zu dem Zwecke wurde eine $^n/_{10}$-Lösung durch Abwiegen von 7,9 *g* Pyridin und Auflösen desselben in Wasser zu einem Liter bereitet und verschiedene Anteile der Lösung in der oben beschriebenen Art titriert.

---

[1]) Patent-Blau V N. superfein.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27** [1], 609 (1894); diese Zeitschrift **39**, 583.

$^n/_{10}$-Pyridinlösung cc	Verbrauchte $^n/_{10}$-H_2SO_4 cc	Gefunden %
15	14,6	97,5
15	14,7	98,0
10	9,8	98,1
50	49,6	99,2

Dieselbe Lösung diente uns zur Prüfung der Ätherextraktion, welche immer 4 Stunden in Anspruch nahm. Die Extraktionen wurden in angeführter Weise titriert.

15 *cc* { I. Extrakt nach 2 Stunden 7 *cc* / II. « « 4 « 7,8 *cc* } 14,8 *cc* $^n/_{10}$-H_2SO_4 = 99,0 %

25 *cc* { Vereinigte Extrakte 24,7 *cc* $^n/_{10}$-H_2SO_4 = 98,8 %.

Unsere weitere Aufgabe war, nachzuweisen, dass es möglich ist, Pyridin aus seinen Salzen frei zu machen und von Ammoniumsalzen zu trennen. In den Extraktionskolben, welcher mit Kohlendioxyd gefüllt war, wurde eine Lösung von Ammonium- und Pyridinsalzen eingefüllt, Kalkhydrat und einige Tropfen Phenolphtaleïn zugesetzt, mit einem Kohlensäureentwicklungs-Apparat verbunden und so lange geschüttelt, bis sich die Flüssigkeit gänzlich entfärbt hatte. Dann wurde ein gleiches Volumen Äther zugesetzt, der Extraktionskolben mit einer bekannten Menge $^n/_{10}$-Schwefelsäure beschickt und nach 4stündigem Extrahieren das im Äther enthaltene Pyridin in oben angeführter Weise titriert.

Angewendet	Verbrauchte $^n/_{10}$-H_2SO_4 cc	Gefunden %
10 *cc* $^n/_{10}$ mit Schwefelsäure neutralisierter Pyridinlösung	9,7	97,0
10 *cc* $^n/_{10}$ mit Schwefelsäure neutralisierter Pyridinlösung und 5 *g* Ammoniumsulfat	9,8	98,0
5 *g* Ammoniumsulfat	0,0	0,0

Aus dem angeführten Zahlenmaterial folgt die Möglichkeit, die Pyridinbasen technisch zu bestimmen. Der einzige Umstand, der noch erwogen werden musste, war der langwierige Arbeitsgang. Die Extraktion geht langsam vor sich und nimmt im günstigsten Falle mit den

vorbereitenden Operationen und der Filtration 5 Stunden in Anspruch. Es musste also unser Bemühen darauf gerichtet sein, die Methode in dieser Hinsicht zu verbessern. Es gelang dies durch Ersatz der Extraktion durch das blosse Ausschütteln in einem durch eine Turbine getriebenen Schüttelapparat. Nach je 15 Minuten wurde die wässerige Lösung abgelassen, die ätherische Flüssigkeit durch ein mit Äther durchtränktes Filter filtriert und der Rest mit frischem Äther ausgeschüttelt.

Angewendet	Verbrauchte $^n/_{10}$-H_2SO_4 cc		Gefunden %
15 *g* Ammoniumsulfat . . . . 15 *cc* $^n/_{10}$-neutralisierter Pyridinlösung . . .	I. 9,1 II. 5,0 III. 0,6	14,7	98,0
25 *cc* $^n/_{10}$-neutralisierter Pyridinlösung . . .	I. 18,8 II. 5,5	24,3	97,2

Wie zu ersehen ist, lässt sich das Pyridin ziemlich langsam ausschütteln. weshalb wir versuchten seine Löslichkeit in Wasser durch Zusatz von Chlornatrium herabzusetzen. In diesem Falle ging das Ausschütteln in folgender Weise vor sich.

Angewendet	Verbrauchte $^n/_{10}$-H_2SO_4 cc		Gefunden %
5 *cc* $^n/_{10}$-Ammoniumsulfatlösung . . . . . 5 *cc* $^n/_{10}$-neutralisierter Pyridinlösung . . .	I. 4,0 II. 0,7	4,7	94,0
50 *cc* $^n/_{10}$-Ammoniumsulfatlösung . . . . . 5 *cc* $^n/_{10}$-neutralisierter Pyridinlösung . . .	I. 4,2 II. 0,6	4,8	96,0
30 *cc* $^n/_{10}$-Ammoniumsulfatlösung . . . . . 30 *cc* $^n/_{10}$-neutralisierter Pyridinlösung . . .	I. 22,5 II. 7,2	29,7	99,0

Wie zu ersehen, vermag man durch die Ätherextraktion das Pyridin gänzlich von Ammoniumsalzen zu trennen. Da aber das Sättigen der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Kohlensäure langwierig und zudem das Trennen der ätherischen Schicht von der mit suspendiertem kohlensaurem Kalk angefüllten trüben Flüssigkeit eine schwierige Operation ist, suchten wir die Methode zu vereinfachen auf Grund der Unlöslichkeit von kohlensaurem Ammon in Äther. Wenn man nämlich zu dem

Gemisch der Salze von Ammonium oder von Aminen mit Pyridinbasen saures kohlensaures Natrium[1]) zufügt, so entsteht durch Wechselwirkung saures kohlensaures Ammonium, das entsprechende Natriumsalz und die freie Pyridinbase, welche mit Äther aufgenommen werden kann. Wir haben konstatiert, dass man durch Ausschütteln mit Äther, möge dasselbe noch so lange vorgenommen werden, weder aus der Lösung von Ammoniumkarbonat, welches mit Kohlensäure gesättigt worden war, noch aus der gemischten Ammoniumsulfat- und Natriumbikarbonatlösung Ammoniak ausschütteln kann. Zur Bestimmung der Pyridinbasen kann man also folgenden Gang einschlagen: Die Ammonium- und Pyridinsalze enthaltende Lösung wird genau neutralisiert, mit Chlornatrium gesättigt, ein Überschuss von gesättigter Natriumbikarbonatlösung zugefügt und sodann 2mal je 15 Minuten mit einem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt.

Nach diesem Vorgange wurden folgende Resultate erhalten:

Angewendet	Verbrauchte $^n/_{10}$-H_2SO_4 *cc*	Gefunden %
50 *cc* $^n/_{10}$-Ammoniumsulfatlösung . . . . . 50 *cc* $^n/_{10}$-neutralisierter Pyridinlösung . . .	I. 43,8 II. 5,8 } 49,6	99,2
5 *g* Ammoniumsulfat . . . . 25 *cc* $^n/_{10}$-neutralisierter Pyridinlösung . . .	I. 25,0 II. 0,1 } 25,1	100,4
15 *g* Ammoniumsulfat	0,1	0,0

Aminsalze verhalten sich in gleicher Weise wie Ammoniumsalze:

Angewendet	Verbrauchte $^n/_{10}$-H_2SO_4 *cc*	Gefunden %
1 *g* Monomethylaminsulfat . , ...	0,0	0,0
1 *g* Triäthylaminsulfat	0,0	0,0

[1]) Das saure kohlensaure Natron des Handels enthält oft das normale kohlensaure Salz, und es ist deshalb notwendig, seine Lösung mit Kohlendioxyd zu sättigen, bis es auf Phenolphtaleïn nicht mehr reagiert.

Andere Pyridinbasen gehen unter den angeführten Umständen in die Ätherlösung über:

Angewendet	Direkte Titration cc	Nach der Extraktion cc		Gefunden %
10 cc n/10-Pikolinlösung . . .	10 n/10-H_2SO_4	I. 7,3 II. 2,4	9,7	97,0
10 cc n/10-Lutidinlösung . . .	10,2 n/10-H_2SO_4	I. 8 II. 2,3	10,3	103,0

Auf Grund dieser Erfahrungen haben wir folgende Vorschrift für die Bestimmung der Pyridinbasen im Handelsammoniak, beziehungsweise in den Ammoniumsalzen, ausgearbeit:

100 bis 200 *cc* des käuflichen Ammoniaks werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und in verdünnte, mit einigen Tropfen Patentblaulösung versetzte Schwefelsäure eingetragen. Die stark saure Lösung wird fast bis zur Trockne abgedampft, in einen Scheidetrichter gebracht, eine genügende Menge frisch bereiteter Natriumbikarbonatlösung und ein gleiches Volumen Äther zugefügt und im Schüttelapparate 10—15 Minuten geschüttelt. Nach dem Abgiessen der Ätherschicht wird frischer Äther zugefügt und ebenso lang geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen der Pyridinbasen werden durch ein mit Äther befeuchtetes Filter filtriert, mit einigen Tropfen Patentblaulösung versetzt und mit einem Überschuss von n/10-Schwefelsäure gründlich geschüttelt. Nachdem dann überschüssiges Chlornatrium zugesetzt ist, wird mit n/10-Lauge bis zum Eintritt der blauen Farbe zurücktitriert. Zur Kontrolle empfehlen wir noch ein drittesmal mit Äther auszuschütteln und sich durch Titration zu überzeugen, dass kein Pyridin in der Lösung mehr enthalten ist.

Angewendet	Verbrauchte n/10-H_2SO_4 cc		Gefunden %
100 cc Ammoniak	I. 4,1 II. 1,7 III. 0,4	6,2	0,05 auf Pyridin umgerechnet
100 cc „	I. 5,4 II. 1,0 III. 0,0	6,4	0,05 auf Pyridin umgerechnet

Um die Pyridinbasen in Ammoniumsalzen zu bestimmen, bringen wir 50—100 *g* der fein gemahlenen Probe in den Scheidetrichter, versetzen mit 25—30 *cc* Wasser, neutralisieren eventuell, fügen eine genügende Menge der Natriumbikarbonatlösung hinzu und gehen dann in bekannter Weise vor.

Handelt es sich um sehr geringe Mengen von Pyridin in Salzen, so laugen wir eine grosse Menge der fein gemahlenen Probe mit heissem Alkohol aus, destillieren denselben nach dem Ansäuern ab und den Rest unterwerfen wir der oben beschriebenen Operation.

Wir hoffen, dass sich diese Methode vielleicht auch auf die Trennung anderer organischer Basen, welche keine Karbonate bilden, von solchen, welche sie liefern, wird anwenden lassen.

Laboratorium der böhmischen technischen Hochschule zu Prag.

Über die Empfindlichkeit der Natriumnitroprussid-Reaktion.

Von

C. Reichard.

Bekanntlich werden sehr geringe Mengen von Schwefelwasserstoff in der Form von Schwefelwasserstoffwasser durch eine alkalische Lösung von Bleihydroxyd (Natriumplumbat) infolge der Schwarzfärbung des genannten Reagens nachgewiesen. Wiewohl nun diese Reaktion zu den schärfsten ihrer Art, das heisst zum Nachweise des Schwefelwasserstoffs oder eines löslichen Alkali- oder Ammoniaksulfids dienenden gehört, so kann ihr mit Recht eine andere an die Seite gestellt werden, nämlich die Natriumnitroprussid-Reaktion.

Welche von den genannten beiden Reaktionen die empfindlichere ist, kann auch heute noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Jedenfalls aber ist die Untersuchung der Frage ebenso interessant wie für die Zwecke der Analyse förderlich, und so habe ich in dieser ersten Abhandlung einmal genauer feststellen wollen, wie weit sich die Grenze des Nachweises von Schwefelwasserstoff erstreckt unter Anwendung des Natriumsalzes der Nitroprussidsäure. Es mussten dabei die verschiedensten prozentischen Lösungen nicht nur des Natriumnitroprussids, sondern auch des Schwefelwasserstoffs gewählt werden. Zugleich war es notwendig, auch den eventuellen Einfluss fremder Substanzen zu berücksichtigen,

und ebenso lag es im Bereiche der Möglichkeit, dass die in Frage stehende Reaktion bei verschiedenen Temperaturverhältnissen eine Modifikation erfahren würde. Da es für das Eintreten dieser Reaktion nicht nötig ist, dass der Schwefelwasserstoff als solcher in freiem Zustande angewendet wird, und da das Arbeiten mit dem gasförmigen und in Wasser gelösten Schwefelwasserstoff auch ungenaue Resultate liefern würde, so ging ich vom Schwefelammonium aus, dessen Schwefelwasserstoffgehalt vorher quantitativ genau festgestellt wurde, um ein absolut sicheres Mafs für die Beurteilung der auszuführenden Versuche zu gewinnen.

Bei der grossen Schärfe der Reaktionen ist es leicht begreiflich, dass ich den Prozentgehalt für die in Frage kommenden Reagenzien von vorn herein ziemlich niedrig ansetzte. Von besonderem Interesse war die Frage der Konzentration des anzuwendenden Natriumnitroprussids, da es ja nicht von vorn herein ausgemacht ist, ob schwache Lösungen des genannten Salzes die Reaktion deutlicher oder schwächer zum Ausdruck bringen würden, als Lösungen, welche etwa 10 oder 20 $^0/_0$ und mehr Natriumnitroprussid enthalten. Es kann sehr wohl ein Unterschied in der Reaktionswirkung stattfinden, wenn zwar beide Lösungen gleiche Quantitäten des Reagens enthalten, dieses letztere aber in einer ungleichen Menge des Lösungsmittels enthalten ist.

Es handelt sich bei der vorliegenden Untersuchung, abgesehen von dem bisher Angedeuteten, noch um die Lösung einer anderen Frage. Nimmt man zum Beispiel als Objekt die Schwefelverbindung des Ammoniaks, so hat man zu unterscheiden zwischen zwei verschiedenen Ammoniumsulfiden, nämlich zunächst zwischen dem farblosen, höchstens schwach gelb gefärbten Schwefelammonium von der Zusammensetzung:

$$(NH_4)_2S = \begin{matrix} H \searrow \\ H \nearrow \end{matrix} S \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}$$

und dem gelben, überschüssigen Schwefel enthaltenden. Bei den Schwefelalkalien kommen eventuell drei verschiedene Schwefelverbindungen in Betracht. Nehmen wir zum Beispiel die Natriumverbindungen, so kann es sich handeln um das dem farblosen (schwach gelblichen!) Ammoniumsulfhydrat entsprechende $NaSH$, beziehungsweise den Körper Na_2S, oder endlich um ein Polysulfid des Natriums von wechselndem Schwefelgehalt, entsprechend dem tiefgelben Schwefelammonium. Soviel mir bekannt ist, existiert keine Literaturangabe, welche speziell über die näheren Reaktionen des Natriumnitroprussids Auskunft gibt, wenn sie

in einer der oben erwähnten Modifikationen vorliegen. Es ist offenbar von Interesse, diese Reaktionen einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Von Wichtigkeit ist es auch, festzustellen, wie sich das Natriumnitroprussid gegen eine Sulfhydratlösung oder eine schwache Natriumhydroxydlösung verhält, wenn man letzterer, beziehungsweise auch der ersteren, nachträglich noch freien Schwefel hinzufügt. Falls durch die mehr oder weniger Schwefel enthaltenden Sulfide des Ammoniaks und der Alkalien eine modifizierte Natriumnitroprussidreaktion sich erzielen lässt, ist die Untersuchung des Gegenstandes sicher eines weiteren darauf verwandten Studiums wert.

Als erste Schwefelverbindung wählte ich das schwach gelbe Schwefelammonium, welches dem NaSH (Natriumsulfhydrat) entspricht und durch Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff in 10prozentiges Ammoniak frisch hergestellt wurde. Um absolut zuverlässige Resultate zu erzielen und einen festen Anhaltspunkt für die mittels dieses Ammoniumsulfhydrates herzustellenden Lösungen mit verschiedenem Prozentgehalt zu gewinnen, war es notwendig den Schwefelwasserstoffgehalt genau quantitativ festzustellen. Es geschah dieses mittels einer Jodlösung (Jod in Kaliumjodid). Der Wirkungswert derselben wurde mittels resublimierter, chemisch reiner arseniger Säure genau ermittelt. 100 *cc* der Jodlösung enthielten 0,112866 . . . *g* Jod. Diese entsprachen, da 1 *cc* der unverdünnten Ammoniumsulfhydratlösung 300 *cc* Jodlösung erforderte, 3 . 0,112866 = 0,338598 *g* Jod pro 1 *cc* Ammoniumsulfid, beziehungsweise dem darin enthaltenen Schwefelwasserstoff oder Schwefel. Da 1 *cc* des Schwefelammoniums vor der Titration mit destilliertem Wasser, welches zuvor längere Zeit ausgekocht war, versetzt worden war, so enthielten also die 100 *cc* des verdünnten Schwefelammoniums, entsprechend der Gleichung:

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S,\ 0{,}04532\,g\ H_2S.$$

Ich bemerke noch, dass alle weiteren Angaben sich auf den gasförmigen Schwefelwasserstoff beziehen, und dass Schwefelammonium et cetera als Substitutionssalze desselben aufgefasst sind. Durch Beziehung auf Schwefelwasserstoff ist somit eine Norm der gleichmäfsigen Beurtheilung und Vergleichung geschaffen. 1 *cc* der Ammoniumsulfhydratlösung enthielt also 0,0004532 *g* H_2S, 10 *cc* etwa 4,5 *mg* desselben Gases. Die Lösung des Natriumnitroprussids wurde in der Weise hergestellt, dass 1 *g* in 5 *cc* destilliertem Wasser gelöst wurde (20prozentige Lösung). Diese Flüssigkeit diente zu der Herstellung der verschiedenen Konzentrationen.

Die 20prozentige Lösung stellt zugleich eine solche dar, welche an Konzentration einer kalt gesättigten Natriumnitroprussidlösung sehr nahe kommt.

Um denjenigen Punkt genau feststellen zu können, bei welchem die Natriumnitroprussidreaktion noch eben eintritt, beziehungsweise noch eine Spur von violetter Färbung zu entdecken ist, bediente ich mich einer kalibrierten Röhre, welche in $^1/_{100}$ *cc* eingeteilt war. Je 0,1 *cc* dieser Röhre entsprach etwa 2—2,5 Tropfen Flüssigkeit. Diese Art von Abmessung erwies sich zur absolut sicheren Feststellung des Reaktionsendes der Nitroprussidreaktion als unumgänglich nötig, wenn man bei so winzigen Mengen der in Anwendung kommenden Reagenzien diese kleinen Quantitäten in konzentrierterer Lösung zur Reaktion bringen wollte. 25 Tropfen der oben erwähnten Ammoniumsulfhydratlösung (= 1 *cc*) enthielten 0,0004532 *g* H_2S. 1 Tropfen entsprach daher einer Menge von 0,000018 *g* H_2S. Ehe ich fortfahre, will ich noch vorausschicken, dass bei weiteren Versuchen 1 Tropfen der Ammoniumsulfidlösung in einem sehr feinen Kapillarröhrchen aufgesaugt und mit dem zehnten Teile des Inhalts sodann operiert wurde. [NB. Auch letzteres Verfahren wurde aus dem Grunde angewendet, weil es nur auf diese Weise möglich schien, die obigen Konzentrationsverhältnisse mit genauer Abmessung des Flüssigkeitsvolumens zu verbinden!] Wurde nun der oben erwähnte Tropfen mit 0,000018 *g* H_2S in ein Reagensglas gebracht und dazu 1 Tropfen der 20prozentigen Lösung des Natriumnitroprussids, enthaltend also 0,01 *g* des festen kristallisierten Salzes, hinzugefügt, so entstand eine tiefviolettblaue Lösung, welche etwa $^1/_4$ Stunde haltbar war und nach $^1/_2$ Stunde gänzlich verblasste. Noch intensiver erscheint die Färbung, wenn man die Reaktion statt im Reagensglas in einem weissen Porzellannäpfchen vornimmt. Zu dieser Flüssigkeit (2 Tropfen) fügte ich allmählich und vorsichtig Wasser. Bei Zusatz von 3—3,5 *cc* Wasser war ungefähr die Grenze erreicht, bei welcher die Deutlichkeit der Färbung noch hervortrat. Auch bei 5 *cc* liess die Färbung sich noch feststellen, ja sogar bei 10 *cc*, wenn man das betreffende Reagensglas auf eine weisse Papierunterlage stellte und von oben hindurchschaute. Dagegen war es ganz unmöglich, bei 5, beziehungsweise 10 *cc* Wasser-Zusatz zu 1 Tropfen der erwähnten Ammoniumsulfidlösung mittels eines Tropfens Natriumnitroprussidlösung eine noch so schwache Färbung hervorzurufen, selbst wenn man nach einander noch einige Tropfen Ammoniumsulfhydrat hinzufügte. Dieses doppelte Ver-

halten der Reaktionslösungen beweist ganz augenscheinlich, dass die Konzentration der Schwefelammoniumlösungen eine wesentliche, ja die Hauptrolle spielt bei der Hervorrufung der Natriumnitroprussidreaktion. Ich erwähnte oben, dass 1 Tropfen der Schwefelammoniumlösung in einem Kapillarröhrchen angesaugt worden war. Es gelang mit dem 10. Teil dieser Menge noch die Violettfärbung, und zwar in ganz intensivem Maſse, zu erzeugen. Diese Menge entspricht nur 0,0000018 *g* H_2S. Nimmt man hinzu, dass bei Zusatz von 3 bis 3,5 *cc* Wasser zu der eben eingetretenen Violettfärbung eines Tropfens Ammoniumsulfhydrats noch sehr deutliche Färbung vorhanden ist, so ist tatsächlich (1 *cc* = 25 Tropfen!) der 75. bis 87. Teil des in dem Tropfen enthaltenen Schwefelwasserstoffs noch nachweisbar, das heisst eine Menge von: 0,00000024 *g* H_2S. Die Natriumnitroprussidreaktion ist also zweifellos eine der allerschärfsten Reaktionen, welche wir überhaupt kennen.

Verdünnt man den mehrfach erwähnten Tropfen der Ammoniumsulfhydratlösung mit 5 *cc* Wasser, so ist die Reaktion nicht mehr hervorzurufen auch bei Zusatz von 3—5 Tropfen weiteren Ammoniumsulfids. Es ergibt sich hieraus die unbedingte Notwendigkeit einer Konzentration der auf Sulfide zu untersuchenden Flüssigkeit [NB. für den Fall natürlich, dass es sich um sehr geringe Mengen des Schwefelwasserstoffs handelt!]. Hat man es mit in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff zu tun, wie es so häufig der Fall ist bei Mineralwassern, so würde es sich empfehlen, vor dem Eindampfen den Schwefelwasserstoff an eine Base zu binden, etwa Natriumhydroxyd oder Ammoniak, da sonst der Schwefelwasserstoff sich verflüchtigen würde mit den Wasserdämpfen, oder aber man erhitzt die betreffende Flüssigkeit zum Sieden und fängt das entweichende Gas mit den ersten übergehenden Wasserdämpfen in einer gut gekühlten Vorlage auf. Durch Verdünnen mit Wasser kann man sich annähernd belehren über den ungefähren Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Weitere Versuche bezüglich der zu wählenden Konzentration ergaben, dass es am vorteilhaftesten ist, wenn man möglichst konzentrierte Lösungen von Natriumnitroprussid zur Hervorrufung der Reaktion anwendet, letzteres Reagens aber dann nur tropfenweise den zu prüfenden Flüssigkeiten hinzufügt. Wählt man verdünntere Lösungen des Natriumnitroprussids, so kann man progressiv, was die Haltbarkeit der Violettfärbung angeht, je nach dem Verdünnungsverhältnisse, eine kürzere oder längere zeitliche Dauer beobachten. Aus diesen Gründen ziehe ich eine

kalt gesättigte Natriumnitroprussidlösung vor. Um den weiteren Verlauf der Einwirkung des Sulfids auf das Nitroprussid zu beobachten, wurden je 1, 2 und 3 *cc* der oben erwähnten Ammoniumsulfhydratlösung mit je 1 Tropfen der Natriumnitroprussidlösung versetzt und kalt stehen gelassen. [1 *cc* $(NH_4)_2S$ = 0,0004532 *g* H_2S. — 1 Tropfen Nitroprussid-Lösung = circca 0,01 *g* dieses Salzes.] Die Lösungen entfärbten sich progressiv, je nach der Anzahl der angewandten Kubikzentimeter. Jedoch ging die Entfärbung nur sehr langsam von statten. Nach 3 Stunden war die 1 *cc* enthaltende noch ganz schwach grünlich, die 2 *cc* enthaltende nach 5 Stunden und die 3 *cc* enthaltende nach 7 Stunden noch hellgrün. Selbst nach 20 Stunden konnte man noch Spuren von Grünfärbung bei letzterer entdecken. Mit der Entfärbung zugleich wurde die Abscheidung von Schwefel beobachtet.

Verschiedene Anzeichen deuten indessen darauf hin, dass ein Teil des Schwefels in schweflige Säure, beziehungsweise Ammoniumsulfit, übergeht. Setzt man den 3 Lösungen (1, 2 und 3 *cc*) nach ihrer Entfärbung je 1 Tropfen Natriumnitroprussidlösung hinzu, so entsteht keine Violettfärbung mehr, ein Beweis dafür, dass sämtlicher vorhandener Schwefel in Reaktion mit dem Natriumnitroprussid tritt. Für die Anwesenheit des Schwefels in Form von schwefliger Säure spricht die Beobachtung, dass 1 *cc* der oben erwähnten Ammonsulfhydratlösung zwar allmählich violett gefärbt wird, beim Zusatz zu der entfärbten Lösung, dass aber nach wenigen Augenblicken diese Färbung wieder verschwindet. Auch muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass 1 *cc* der Ammoniumsulfhydratlösung an sich mit 1 Tropfen Natriumnitroprussidlösung versetzt eine tief violette, lang andauernde Färbung hervorbringt. Setzt man den vorerwähnten Lösungen (nach der Entfärbung) Salzsäure tropfenweise zu, so entsteht eine anfänglich blaugrünliche Lösung, die später rein blau wird und nach einigen Stunden einen dunkelblauen Niederschlag absetzt. Setzt man indessen vorher etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so wird die Flüssigkeit gelblich, und Salzsäure bewirkt dann weder eine Färbung, noch einen Niederschlag.

Wie anfangs bemerkt, ist es von Interesse, nicht nur die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Nitroprussidwasserstoffsäure kennen zu lernen, wenn ein Wasserstoffatom des Schwefelwasserstoffs durch ein Atom eines einwertigen Metalls oder Radikals ersetzt ist, wie im Natrium- und Ammoniumsulfhydrat, sondern auch für den Fall, dass beide Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. Ein derartiges Substitutionsprodukt

stellte ich mittels Natronlauge her. Eine Hälfte der letzteren wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die zweite Hälfte hinzugefügt, so dass das Sulfid Na_2S entstand. Durch Jodlösung stellte ich den Schwefelwasserstoffgehalt fest und verdünnte sodann mit ausgekochtem destilliertem Wasser so lange, bis der Gehalt an Schwefelwasserstoff [NB. den die Verbindung mit Säuren entwickeln würde!] dem des oben öfter erwähnten Ammoniumsulfhydrats entsprach. Es zeigte sich, dass ein Unterschied qualitativer, sowie quantitativer Art zwischen dem Sulfhydrat und dem Sulfid [$NaSH$ — Na_2S] nicht bestand, und dass lediglich der Gehalt der beiden Sulfide an Schwefel [in Form der Wasserstoffverbindung!] für die Natriumnitroprussidreaktion mafsgebend war. Damit war gleichzeitig auch die Frage entschieden, wie verhalten sich die Polysulfide der Alkalien, beziehungsweise des Ammoniaks, gegenüber der Nitroprussidwasserstoffsäure? Da ich festgestellt habe, dass nur diese Form der Reaktion, nämlich als Schwefelwasserstoff, von Bedeutung für das Eintreten und die Intensität der Violettfärbung ist, so beantwortet sich die Frage der Polysulfide dahin, dass die Menge der anwesenden Base (Natron, Ammoniak et cetera) bei der Qualität und Quantität des Reaktionsverlaufs allein in Betracht kommt, und dass bei den Sulfhydraten, konsequent gedacht, das Wasserstoffatom, zum Beispiel im $NaSH$, als Metallatom aufzufassen ist, zum wenigsten aber genau dieselbe Rolle spielt. Der Schwefel in den Polysulfiden, welcher nicht an eine Base gebunden ist, kommt also vollständig ausser Betracht und nimmt in keiner Weise an der Reaktion der Nitroprussidwasserstoffsäure teil.

Wie ich gleichfalls zu Anfang der vorliegenden Abhandlung bemerkte, ist die Natriumnitroprussidreaktion geeignet, vielleicht die Beziehungen zwischen Schwefel und Alkali in gewissem Umfange zu beleuchten, namentlich die Frage aufzuklären, ob bei der Vereinigung von Schwefel mit Alkalilauge Sulfide entstehen oder ob der Schwefel in schwefligsaures Salz et cetera übergeht. Wird überschüssiger Schwefel mit Natronlauge erhitzt, so erhält man nach längerem Erwärmen der Flüssigkeit schliesslich eine Lösung, welche, mit Wasser verdünnt und filtriert, mit Natriumnitroprussidlösung (20 $^0/_0$) eine gelbliche Färbung annimmt, ohne aber die erwartete Violettfärbung zu zeigen. Auch nach 24 Stunden brachte der Zusatz des Reagens nur die erwähnte Gelbfärbung hervor. Die Versuche werden indessen länger fortgesetzt, um bei wochenlanger Einwirkung von Natronlauge auf Schwefel endgültig die Frage der Sulfidbildung aufzuklären. Die bei Anwesenheit von Natronlauge ent-

stehende Gelbfärbung ist bei Gegenwart von Schwefelverbindungen nicht wahrnehmbar. Sie besitzt aber eine wichtige Einwirkungsfähigkeit auf die Entstehung der Violettfärbung überhaupt und zwar ist bei einigermafsen konzentrierten Flüssigkeiten mit Natrongehalt keine Violettfärbung möglich. Wählt man statt Natronlauge Ammoniak, so entsteht die Violettfärbung, auch wenn letzteres in starkem Überschusse vorhanden ist. Es ergibt sich aus der angeführten Tatsache, dass es notwendig ist, statt Natronlauge immer Ammoniak anzuwenden. Man kommt aber in die Lage, diese letztere Base anwenden zu müssen in den Fällen, wo eine sehr verdünnte Lösung von Schwefelwasserstoff vorliegt, wie zum Beispiel in Mineralquellen. Würde man den in solchen Wassern befindlichen Schwefelwasserstoff nicht an eine Base binden, so erhielte man beim Eindampfen gar keinen schwefelhaltigen konzentrierteren Rückstand mehr. Es sei hier nebenbei bemerkt, dass die Gelbfärbung der natronhaltigen Natriumnitroprussidlösung zu einer Beobachtung geführt hat, welche ebenso interessant ist, als praktisch wichtig zu werden verspricht. Ich beabsichtige die gemachten Beobachtungen in einer besonderen Studie zu publizieren und möchte dieses als vorläufige Notiz vorausschicken.

Als Seitenstück zu der vorliegenden Abhandlung soll die Empfindlichkeit der Natriumplumbat-Reaktion gegen Schwefelwasserstoff untersucht werden, von der in Literaturangaben behauptet wird, dass sie die Natriumnitroprussid-Reaktion sogar noch übertreffe.

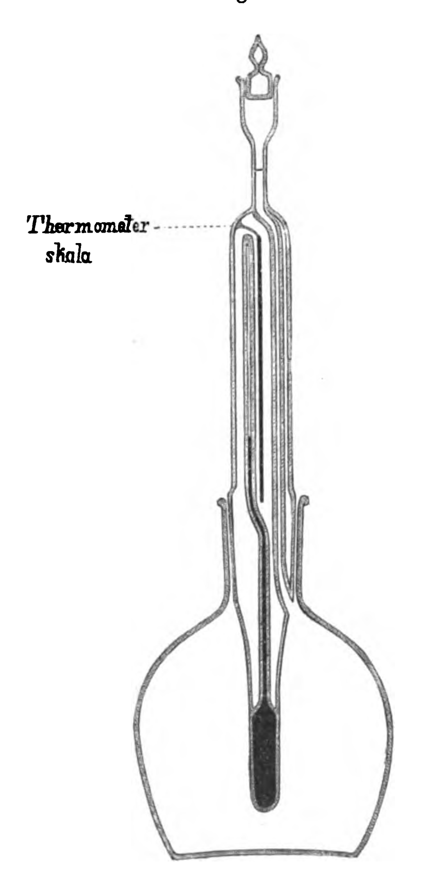
Um die bei letzterer Reaktion erhaltenen Resultate noch einmal der Übersichtlichkeit halber zusammenzufassen, präzisiere ich dieselben wie folgt:

1. Natriumnitroprussid ist, in möglichst gesättigter Lösung angewendet, imstande noch 0,000018 *g* Schwefelwasserstoff als Gas oder in Form von Ammonium- oder Alkalisulfid nachzuweisen; unter Anwendung von Kapillarröhren ist sogar noch etwa der 10. Teil dieser Quantität des Gases reaktionsfähig.
2. Die Reaktionen nehmen an Intensität, wo es sich um ganz geringe Mengen von Sulfiden handelt, ab, beziehungsweise zu, ganz entsprechend der Konzentration der betreffenden Lösungen, nicht dem Mengenverhältnis korrespondierend.
3. Natronlauge verhindert, beziehungsweise vernichtet, die Natriumnitroprussidreaktion; wenn es sich daher um den Nachweis sehr

geringer Mengen von Schwefelwasserstoff handelt und sich die Notwendigkeit ergibt, Schwefelwasserstoff an eine Base zu binden, um seinen Nachweis beim Eindampfen einer schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit zu ermöglichen, so ist möglichst Ammoniak anzuwenden, alkalische Lösungen aber sind tunlichst zu neutralisieren und zu verdünnen.

4. Der Intensitätseffekt der Natriumnitroprussidreaktion hängt lediglich von dem Schwefelwasserstoffgehalt oder den darauf sich beziehenden Sulfiden ab, nicht von dem Schwefelgehalt an sich.

Fig. 19.



Ein neues Pyknometer.

Von

Professor Dr. S. Bošnjaković.

Das in Figur 19 abgebildete Pyknometer, zur Bestimmung des spezifischen Gewichts innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen, hat den Vorzug vor ähnlichen, dass es, obwohl mit einem Thermometer versehen, dabei doch infolge seiner einfachen Form (durch Wegfall der seitlichen Kapillarröhre) leichter zu reinigen, beziehungsweise abzuwischen, dem zufolge handlicher und weniger zerbrechlich ist.

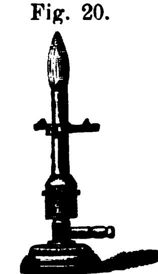
Gebläsebrenner.

Von

Ludwig Hormuth.

Nebenstehende Abbildung zeigt einen Gebläsebrenner, welcher trotz seiner einfachen Konstruktion bedeutende Vorteile besitzt. Mit diesem Brenner kann man so hohe Temperaturen erzeugen, dass ein 3 *mm* dicker Kupfer- oder Messingdraht in nicht ganz 1 Minute auf dem Schornsteine schmilzt. Um das Letztere zu erzielen, musste der Luftkessel viel grösser und weiter ausgebaut werden, als es sonst bei gewöhnlichen Brennern der Fall ist, auch war oben eine konische Ausdrehung nötig, damit die freie Luft durch das Gas ungehindert nach oben gesaugt werden kann, was bei dem entsprechenden Durchmesser der Brennerröhre leicht von statten geht, und wodurch sich (wie auch bei allen Gebläselampen) eine Gebläseflamme mit niederem Luftkegel bildet. Zudem ist eine doppelte Luftzuführung angebracht, welche durch je 4 gleich grosse Löcher an der Regulierung von unten und der Seite bewerkstelligt wird. Mittels der drehbaren Regulierung lässt sich nicht allein die Gebläseflamme regulieren, sondern durch eine kleine Drehung wird auch die blaue Bunsenflamme und durch noch weitere Drehung die gelbe Leuchtflamme eingestellt, so dass sich der Brenner für alle Zwecke gut verwenden lässt, zumal derselbe mit und ohne Konushahn gebaut wird.

Fig. 20.



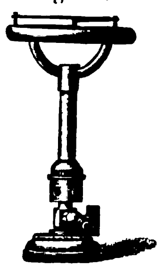
Brenneraufsatz.

Von

Ludwig Hormuth.

Um ein schnelles und bequemes Abdampfen, Kochen etc. vornehmen zu können, eignet sich ganz besonders gut der in Figur 21 abgebildete Brenneraufsatz, welchen man bloss auf Bunsen- oder andere Brenner aufzustecken braucht, so dass man kleine Dreifüsse, Kochringe und dergleichen nicht mehr nötig hat. Der Brenneraufsatz besteht aus einem Ringbrenner, dessen Heizflämmchen im inneren Rande angebracht sind; ausserdem befindet sich noch ein Flämmchen in der Mitte des Aufsteck-

Fig. 21.



rohres, so dass eine ganz gleichmäfsige Erwärmung der zu erhitzenden Flächen (aufgesetzten Schalen etc.) stattfindet. Damit die Schalen nicht direkt mit den Flämmchen in Berührung kommen, und die darin enthaltene Substanz nicht anbrennen kann, ist auf dem Ringe ein Dreifüsschen angebracht, welches mit einem Drahtdreieck umgeben ist, wodurch der Brenneraufsatz zugleich als Ersatz von Wasserbädern dienen kann. Dieses Drahtdreieck ist am dauerhaftesten aus Platindraht, wird aber auch aus mit Kupferdraht umkleideten Porzellanröhren (Porzellandrahtdreiecke) angefertigt. Die Regulierung der Flämmchen geschieht mittels des Hahnes am Brenner oder auch mit dem direkten Gasleitungshahn. Seit Jahren ist dieser Brenneraufsatz in vielen Laboratorien im Gebrauch. Alleinverfertiger der oben beschriebenen beiden Apparate ist die Firma L. Hormuth, Fabrik chemischer Apparate in Heidelberg.

Neue Apparate zur Mafsanalyse.

Von

Prof. Dr. C. Kippenberger.

1. Bürettenverschluss als Ersatz des Quetschhahns.

Dem hier zu beschreibenden Apparatenteil liegt die praktisch bereits von Bunsen für gasanalytische Zwecke verwendete Idee zu Grunde, die Gummischlauchverbindung der Glasröhren mit kleinen Glaskörpern zu versehen, um je nach Bedarf durch mechanische seitliche Erweiterung des Gummischlauches, mittels der Hand, den Durchgang des Gases zu bewirken. Die Anwendung dieser Glaskörper als Verschlufsstück für Büretten lernte ich vor nahezu 10 Jahren im technisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich kennen. Die Anwendung ist auch in den chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von G. Lunge[1]) beschrieben. Der Umstand, dass bei Benutzung ganz kleiner Glaskörper ein Abtropfen des Büretteninhalts in Folge der Schwere der Flüssigkeitssäule leicht einzutreten pflegt, andererseits grössere Glasverschlufsstücke ein starkes Drücken des Gummischlauches nötig machen, um eine Rinne zum Durchgang der Flüssigkeit entstehen zu lassen, veranlasste mich, Hohlkörper aus Glas anzuwenden, die unten rund zugeschmolzen sind und an der Seite, ebenfalls

---

[1]) Band I, S. 46.

ganz unten, mehrere lochartige Öffnungen besitzen. Derartige Bürettenverschlüsse haben sich beim Gebrauche recht gut bewährt. Die nach Belieben zu wählende Grösse der Glaskörper verhindert eine Verschiebung derselben durch die Flüssigkeitssäule. Um nach Bedarf tropfen- oder kubikzentimeterweise Flüssigkeit aus der Bürette zu entnehmen, bedarf es nur einer schwachen Bewegung des am Glaskörper fest anliegenden Gummischlauches mittels der Daumen- und Zeigefingerspitze. Die nebenstehende Abbildung (Fig. 22) lässt die Details des kleinen Apparates erkennen.

Fig. 22.

Bei der Konstruktion des Glaskörpers ist es jedoch wichtig, dass die lochartigen Öffnungen nicht in der Rundung des Glaskörpers, sondern etwas höher gelegen angebracht werden; ausserdem darf die Lochwandung nicht hoch geblasen werden, da in einem solchen Falle der Verschluss an der Gummischlauchwandung kein vollständiger sein kann.

Hier wie bei allen anderen Apparatenteilen ähnlicher Konstruktion ermüdet bei andauerndem — stundenlangem — Gebrauche der Büretten das Klebrigwerden des Gummischlauchstückes. Durch Überziehen des letzteren mit Zellulose (Nitrozellulose), Überlegen mit Blattsilber, Faserstoffband oder Zwirn wurde eine dauernd befriedigende Verbesserung nicht erzielt; hingegen bewährte sich ganz vortrefflich ein zeitweiliges Anfeuchten der Daumen- und Zeigefingerspitze. Es genügt hierzu eine Spur Wasser.

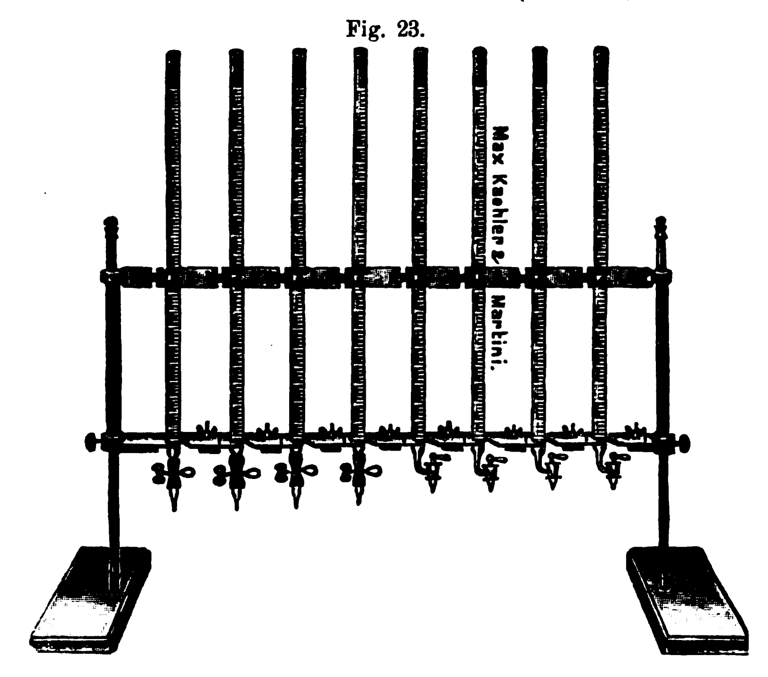
Beim Gebrauche des oben beschriebenen wie des alten Glasverschlusses ist es sodann von Wichtigkeit, dass während des Gebrauches nicht unterhalb des Glaskörpers gedrückt wird — was durch Anlegen der Hand vom Anfänger leicht geschieht —, da sonst bei Beendigung des Gebrauchs der Bürette natürlich eine Luftblase in die Ausflussspitze eindringt, letztere alsdann also am Ausflussende nicht vollständig von Flüssigkeit erfüllt bleiben würde.

2. Bürettengestell.

Der Wunsch, einen Bürettenhalter für eine beliebige Anzahl von Büretten zu besitzen, der jedoch bei Benutzung von Büretten in geringer wie in grösserer Anzahl jeweilig ein abgeschlossenes Ganzes darstelle, veranlasste mich, Apparatenteile konstruieren zu lassen, wie sie in den untenstehenden Figuren 23—25 wiedergegeben sind. Man erkennt oben die

Fassklammer der Bürette und unten die Stütze der Bürette vor deren Ausflussspitze. Beide Apparatenteile lassen sich mit dem nur mit je einem dieser Apparatenteile fest verbundenen Stativ durch Übereinanderlegen der vertieften Teile der bandförmigen Endstreifen und Verschrauben dieser Teile in wenigen Sekunden verbinden (Figur 23). Auf diese

Fig. 23.



Weise lassen sich Stative für Büretten in beliebiger Anzahl sehr schnell zusammenstellen. Die Hauptstative bestehen aus Hohlröhren, die sich an die gewöhnlichen Laboratoriumsstative kleinerer Konstruktion anschrauben lassen. Die Details der Apparatenteile können aus den Abbildungen ersehen werden.

Ich habe die Apparatenteile in zwei Grössen anfertigen lassen, die einen in einer Länge von 10 *cm*, die anderen in einer solchen von 14 *cm*. Arbeiten mehrere Personen mit verschiedenen Büretten an demselben Stativ, so ergibt die Abwechselung mit den Apparatenteilen verschiedener Länge eine B e q u e m l i c h k e i t durch Ausdehnung des Arbeitsplatzes; beim Gebrauche des Stativs durch nur eine Person ist schon die Anwendung der Apparatenteile kürzerer Konstruktion vollkommen zweckentsprechend.

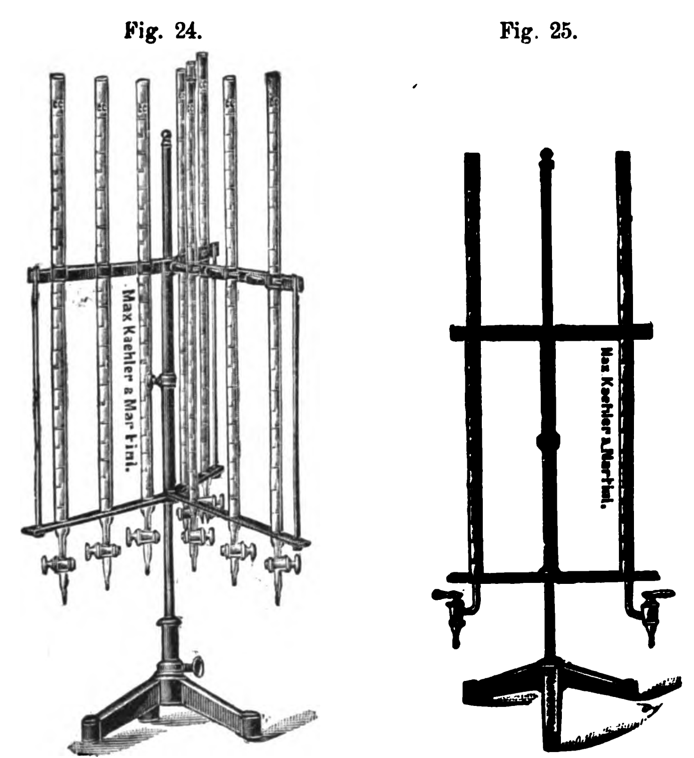


Fig. 24. Fig. 25.

Beim Gebrauche der Apparate machte ich folgende Beobachtung: Unter Anwendung von Dreifufsstativen links und rechts lassen sich bei Benutzung der kürzeren Apparatenteile bequem bis zu 12 Büretten, bei Anwendung der längeren Apparatenteile bis zu 8 Büretten einschalten, ohne dass durch die Belastung eine Biegung der aus dünnem Eisenblech angefertigten Apparatenteile eintritt. Bei Verwendung einer noch grösseren Anzahl von Büretten empfiehlt sich die Einschiebung eines aus Draht gefertigten Fusses in der Mitte der unteren Bürettenlage, wodurch eine etwaige Biegung der Bürettenstützbänder vollkommen beseitigt wird.

Bei aussergewöhnlich schmalen Büretten würde die Rundung des Stützbandes etwas zu gross sein. In einem solchen Falle versehe man die Bürette am unteren Ende mit einem schmalen Gummiring, der durch Anschneiden des Gasschlauches in jedem Laboratorium bequem zu erhalten ist.

Eine zweite Art der Bürettenstative, bei der die als zweiter Stützpunkt dienende Hohlröhre, mithin auch das diese Röhre tragende Stativ umgangen werden kann, ist aus Fig. 24 zu ersehen.

Die Hohlröhre ist hier mit 3 Bürettenhaltern im Winkel von 120° versehen und drehbar. Es lassen sich an diese ohne irgendwelche Nachteile je noch 2 Bürettenhalter anfügen, so dass sich also die Gebrauchsfähigkeit dieses Stativs für bis zu 9 Büretten ergibt.

Den Vorzug dieser Apparate gegenüber zu ähnlichen Zwecken dienenden Apparaten anderer Konstruktion erblicke ich in einer bequemen und vorteilhaften Erweiterung des Apparates, ohne dass derselbe für das Auge je eine unvollständige Ausnutzung zeige. Gleichzeitig erscheint mir auch die Befestigungsart der Büretten eine in jeder Hinsicht praktische zu sein.

Dass es zum Teil Geschmackssache, zum Teil Gewohnheitssache ist, welcher Art von Apparaten neuer oder alter Konstruktion man sich im Laboratorium bediene, will ich nur deshalb erwähnen, um Vorwürfen sanguinischen Vorurteils von vornherein zu begegnen.

Die hier beschriebenen Apparate werden von der Firma Max Kaehler und Martini, Berlin W., in den Handel gebracht.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Physikalisch-chemische Literatur. Ein physikalisch-chemisches Zentralblatt wird von M. Rudolphi[1]) herausgegeben. Der Zweck dieses neuen Referatenorgans ist, möglichst rasch und vollständig über alle auf dem Grenzgebiet von Physik und Chemie liegenden Arbeiten zu berichten. Es ist dabei ins Auge gefasst, möglichst Autoreferate zu bringen. Das Organ will ein internationales sein und enthält deshalb nicht nur Berichte in einer Sprache, sondern deutsche, französische und englische.

[1]) Physikalisch-chemisches Zentralblatt, herausgegeben von Privatdozent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt. Berlin, Verlag von Gebrüder Bornträger. Erscheint in jährlich 24 Heften. Abonnementspreis 30 Mark.

Das vorliegende erste Heft bringt Referate aus den Gebieten der Physik, Stöchiometrie, Thermochemie, chemischen Mechanik, Elektrochemie, Photochemie, chemischen Verwandschaft, Chemie, Varia und Bücherbesprechungen. Die Artikel sind sachlich und knapp geschrieben.

Der Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für 1904[1]) erscheint in diesem Jahre bereits im achten Jahrgang. Als Seitenstück des Biedermann'schen Chemiker-Kalenders hat er in den Kreisen der Elektrochemiker Eingang und Verbreitung gefunden. Sowohl dem wissenschaftlich arbeitenden Elektrochemiker als auch dem Mann der Praxis ist der Kalender ein zuverlässiger Ratgeber. Erweitert wurden in diesem Jahrgang die Kapitel »Technische Elektrolyse« und »Stromaufspeicherung: die Akkumulatoren«. Wir finden hier auch eine kurze Beschreibung des Edison'schen und des Jungner'schen Akkumulators.

Im Anschluss hieran seien eine Reihe anderer physikalisch-chemischer, speziell elektrochemischer Werke neueren Datums[2]) erwähnt. Eine nähere Besprechung derselben würde, da sie Analytisches kaum enthalten, den Rahmen der Zeitschrift überschreiten.

P. Ferchland veröffentlichte einen Grundriss der reinen und angewandten Elektrochemie, Karl Elbs Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate; von den früher erwähnten Monographieen über angewandte Elektrochemie[3]) liegen weiter vor W. Borchers, Elektro-Metallurgie des Nickels. M. v. Uslar und G. Erlwein, Cyanid-Prozesse der Goldgewinnung und V. Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche.

W. Borchers beschreibt das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der königl. technischen Hochschule zu Aachen.

Danneel gibt einen Bericht über die Elektrochemie auf der Industrie- und Gewerbe-Ausstellung in Düsseldorf.

W. Jäger behandelt in Form einer Monographie die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Mafstechnik.

Die Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1902 hat Emil Abel[4]) zusammengestellt. Ich muss mich

---

1) Herausgegeben von Dr. A. Neuburger, Verlag von M. Krayn, Berlin.

2) Alle erschienen bei Wilhelm Knapp, Halle a. S.

3) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 295.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 297.

hier mit einem Hinweis auf die mit genauen Literaturangaben versehene Arbeit begnügen.

Den Siedepunkt und das spezifische Gewicht reinen Schwefelkohlenstoffs hat M. v. Unruh[1]) neu bestimmt, da widerstreitende Literaturangaben vorlagen, und Schwefelkohlenstoff von ihm als Lösungsmittel bei der Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen benutzt wurde.

Zur Reinigung wurden 500—700 *cc* Schwefelkohlenstoff mit 6—8 *cc* reinem, trockenem Quecksilber und mit porösem, grobkönigem Chlorcalcium geschüttelt und nach der Filtration unter Vorschaltung eines senkrecht stehenden Kugelkühlers im Dunkeln destilliert. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis sich kein schwarzes Schwefelquecksilber mehr bildete. Vor- und Nachlauf wurden verworfen, beziehungsweise mit ungereinigtem Material zusammen in derselben Weise gereinigt. Im Dunkeln aufbewahrt hielt sich der so gereinigte Schwefelkohlenstoff mehrere Tage unverändert. Vor dem Gebrauche wurde er nochmals destilliert, wobei Vor- und Nachlauf verworfen wurden.

Als rein wurde das Destillat erst angesehen, wenn nach einem kleinen Vorlauf der Siedepunkt auf 0,002° vollständig konstant blieb, wenn der Kugelkühler klar benetzt wurde und bei nochmaliger Destillation der Siedepunkt derselbe blieb; der im Destillationskolben zurückbleibende Rest war farblos.

v. Unruh fand den Siedepunkt des vollkommen reinen Schwefelkohlenstoffs, der nach Angabe des Verfassers angenehm ätherisch riecht, zu 46,25° bei 760 *mm* Druck. Aus den Siedepunktsänderungen, die während eines halben Jahres bei wechselndem Barometerstand gefunden wurden[2]), berechnet sich die Siedepunktsänderung, die zwischen 740 und 765 *mm* Druck gleichmäfsig ist, zu 0,04144° für jedes Millimeter Quecksilber oder zu 1° für 24,13 *mm* Quecksilber.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde ein Pyknometer von 100 *cc* Inhalt, mit reinem, frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff gefüllt, in dem Mantel eines Apparates zur Bestimmung der Dampfdichte nach Victor Meyer aufgehängt. Der Pyknometerstöpsel und das Thermometer hingen, an Glasstäbchen befestigt, dicht über dem Pyknometer, so dass dasselbe zugleich mit der Thermometerablesung geschlossen werden

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **32**, 407.

2) Die Ergebnisse sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

konnte. Unter Vermeidung von Siedeverzug und Überhitzung wurden 600—700 *cc* reiner Schwefelkohlenstoff in dem Mantel zum Sieden erhitzt. Das Pyknometer hing über dem Niveau (10—15 *cm*) des Schwefelkohlenstoffs und berührte die Wandungen des Mantels nicht, wurde vielmehr gleichmäfsig von dem Dampf umgeben. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff floss nun aus dem Pyknometer ab. Nachdem die Temperatur während einer Stunde konstant geblieben war, wurden Barometerstand und Temperatur abgelesen, das Pyknometer geschlossen und herausgenommen zu späterer Wägung.

v. Unruh fand das spezifische Gewicht des reinen Schwefelkohlenstoffs bei 760 *mm* Barometerstand und beim Siedepunkt 46,25° zu 1,2209. Bei den angestellten Versuchen ergab sich, dass das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffs in der Nähe des Siedepunkts ausserordentlich abhängig ist von Temperatur und Druck.

Von den Angaben Beckmann's über die molekulare Siedepunktserhöhung des Schwefelkohlenstoffs gibt von Unruh denen den Vorzug, die diesem spezifischen Gewicht am besten entsprechen; danach ist

$$k_1 = 23{,}70 \text{ für } 100\,g$$ [1]

$$k_2 = 19{,}40 \text{ für } 100\,cc.$$

Die Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinhold'schen Vakuumgefäss beschreiben H. Erdmann und M. v. Unruh[2]; sie zeigen, dass das Vakuumgefäss dem Chemiker bei vielen Operationen von Nutzen sein kann, auch wenn es sich nicht darum handelt, aussergewöhnlich niedrige Temperaturen konstant zu halten. Zwei verschiedene Formen des Vakuumgefässes hat Weinhold, dem die Verfasser die Priorität der Entdeckung wahren, erdacht. Am meisten eingebürgert haben sich die verspiegelten, doppelwandigen Glasgefässe, welche die strahlende Wärme zurückwerfen und, bei vollkommenem Vakuum des Mantelraums, sehr guten Schutz bieten; in allen Fällen, wo man aber die Vorgänge im Innern des Gefässes beobachten muss, benutzt man die andere Form des Vakuumgefässes. Durch zwischengelegte, durchsichtige Glaswände ist das Vakuum in verschiedene Kammern geteilt. Bei dieser Konstruktion werden Wärme und Lichtstrahlen zum Beispiel durch drei luftleere Räume und vier Glaswände aufgehalten.

[1] Ich gebe diese Konstanten hier analog der Angabe in dieser Zeitschrift 42, 299, der Verfasser gibt die 100fachen Werte.

[2] Zeitschrift f. anorgan. Chemie 32, 413.

Ein solches Gefäss, 50—100 *cc* fassend, hält die Aussentemperatur ausserordentlich gut ab. Es schien daher geeignet zur Bestimmung der durch einen gelösten Körper in niedrig siedenden Lösungsmitteln hervorgerufenen Siedepunktserhöhung; die Erhitzung bewirkt man nach dem Vorschlag von Sakurai[1]) und Landsberger[2]) durch den Dampf des Lösungsmittels. Während aber die genannten Autoren das Siedegefäss, in dem wechselnde Temperaturen beobachtet werden sollen, mit einem Heizmantel von konstanter Temperatur umgeben, bietet das Vakuumgefäss eine für die Wärme jeden Temperaturgrades undurchlässige Mantelschicht.

Die Verfasser führten nach diesem Prinzip namentlich Bestimmungen mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff aus.

Die Beschreibung des Apparates geben die Verfasser folgendermafsen:

»In einem Kochkolben K (Figur 26) von 600 – 700 *cc* Inhalt wird durch ein Wasserbad Schwefelkohlenstoff zum gleichmäfsigen, ruhigen Sieden[3]) erhitzt. Der Dampf destilliert durch das etwas aufwärts gebogene Zuleitungsrohr Z und das Einleitungsrohr E in das Weinhold'sche Vakuumgefäss W V G; dort kondensiert er sich, bis er die darin befindliche Schwefelkohlenstofflösung einer nicht flüchtigen, festen oder flüssigen Substanz bis auf deren Siedepunkt erwärmt hat. Dieser Siedepunkt wird an dem im W V G befindlichen Beckmann'schen Differentialthermometer B abgelesen. Dann destilliert der Dampf durch das Ableitungsrohr A in den Kugelkühler C, von dem er in eine Vorlage abtropft.

Das Weinhold'sche Vakuumgefäss war mit Kubikzentimeterteilung versehen, so dass 0,2 *cc* noch geschätzt werden konnten. Die an B abgelesene Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs blieb konstant, so lange das Niveau in der Höhe der Quecksilberkugel stand.

Die drei Teile des Apparates waren durch gut schliessende Korke verbunden und konnten leicht auseinander genommen werden. Der Kork H zwischen Z und E liess sich an Z in die Höhe schieben.

Um das Sieden des Schwefelkohlenstoffs in K bei Einführung der Substanz in W V G nicht unterbrechen zu müssen, war neben E ein

---

[1]) Journal of the chemical Society **61**, 989 (1892).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 458 (1898); vergl. diese Zeitschrift **42**, 298.

[3]) Zur Vermeidung von Siedeverzügen dienen einige Bimssteinstückchen.

gleich starkes, 1 *m* langes Glasrohr L mit aufrecht stehendem Ende angebracht, mit dem man vorübergehend Z verbinden konnte.«

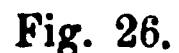


Fig. 26.

Zur Ausführung einer Bestimmung wird der Schwefelkohlenstoff zum Sieden erhitzt; wenn das Niveau des im W V G kondensierten Schwefelkohlenstoffs die Quecksilberkugel des Thermometers erreicht hat, werden Barometerstand und Siedepunkt des Lösungsmittels abgelesen; dann wird die abgewogene Substanz eingetragen; hierauf wird wieder Z mit E verbunden und nach eingetretenem Sieden wiederum der Siedepunkt, wohl auch noch einmal der Barometerstand, ermittelt. Das Volumen der Lösung kann man an der Graduirung des Gefässes ablesen; um dies auch bei der Verbindung desselben mit Einleitungsrohr und Thermometer tun zu können, macht man ein für allemal eine Korrektionstabelle.

Die Berechnung des Molekulargewichts aus den gefundenen Daten geschieht in der bekannten Weise.[1])

Lässt sich ein Körper nicht als trockenes festes Pulver abwiegen, so kann man ihn als konzentrierte Lösung in W V G eintragen. Substanzmenge und Volumen bestimmt man so, dass man nach Ablesung der Siedepunktserhöhung aus der Lösung 10 *cc* herauspipettiert und hierin den Rückstand bestimmt. Diese Methode wandten die Verfasser bei ihrer Arbeit »Über gelbes Arsen«[2]) an, auf die ich hier nur verweisen kann.

Mit gutem Erfolg haben die Verfasser eine ganze Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen mit dem beschriebenen Apparat ausgeführt.

Von Vorteil ist, dass sich mit einer Substanzmenge bei verschiedenen Konzentrationen Bestimmungen ausführen lassen. Man braucht nur wieder die Lösung durch Dampf zu erhitzen. Durch Kondensation des Dampfes wird die Konzentration jedesmal geringer.

Neben dem Schwefelkohlenstoff empfehlen die Verfasser das Chloroform als sehr geeignetes Lösungsmittel zu solchen Bestimmungen, das als Salicylidchloroform (Chloroform Anschütz) in grosser Reinheit zugänglich ist. Am Schluss geben die Verfasser eine Tabelle tonometrischer Konstanten, die mit den vor einiger Zeit mitgeteilten Daten[3]) übereinstimmen, nur für Äthyläther geben sie 21,10 und für Äthylazetat 26,10 an.

Über Messungen im Absorptionsspektrum hat Georg Laubenthal[4]) Untersuchungen angestellt. Der Verfasser weist darauf hin, dass sich Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und chemischer Konstitution nur verfolgen und ermitteln lassen, wenn man genaue Messungen der Wellenlänge des Maximums der Absorption anstellt. Er bespricht die bisher für diesen Zweck angewandten, zum Teil nur mangelhaften Methoden und beschreibt eine neue, von ihm angegebene. Ich begnüge mich damit, hinsichtlich der Art der Ausführung der Messungen und hinsichtlich der Resultate des Verfassers auf das Original zu verweisen.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 300.
2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **32**, 437.
3) Diese Zeitschrift **42**, 299.
4) Annalen d. Physik [4. F.] **7**, 851.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Schranz.

Der Beurteilung des Wertes von Sprengstoffen widmet Rud. Blochmann[1]) einen längeren Artikel. Der Verfasser erläutert die rein wissenschaftliche und ebenso die empirische Grundlage zur Beurteilung des Wertes von Sprengstoffen und geht dann über zur Besprechung eingehender Versuche, welche in dem Laboratorium der Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft Karbonit in Schlebusch ausgeführt wurden.

Die wissenschaftliche Grundlage findet ihre Vertreter in erster Linie in Frankreich, sie besteht in der Anwendung der Zersetzungsgleichung der chemischen Bestandteile des Sprengstoffs. Die bis zu einem hohen Grade der Vollkommenheit ausgebildete Theorie der Wirkung der Sprengstoffe beschäftigt sich hauptsächlich mit deren Kraftleistungen und betrachtet dabei vornehmlich die Druckgrössen, in zweiter Linie die verrichtete Arbeit, nicht aber die Sicherheit der Sprengstoffe gegen Schlagwetterzündung. Als sicher gegen Schlagwetter wird, nach französischer Grundlage, ein Sprengmittel dann angesehen, wenn seine nach der Zersetzungsgleichung rechnerisch ermittelte Explosionstemperatur unter einer bestimmten Grenze liegt. Liegt der thermische Wert höher oder treten auch noch, nach der angenommenen Zersetzungsgleichung, C, CO und H auf, so gelten die Sprengmittel als nicht schlagwettersicher.

Die deutschen Bestimmungen sehen ganz von theoretischen Betrachtungen ab und stellen sich auf einen rein empirischen Standpunkt. Letzterer bietet tatsächlich auch eine grössere Sicherheit, während durch die französischen Bestimmungen Sprengmittel häufig als gefährlich in Bezug auf Schlagwetterzündung bezeichnet werden, die es gar nicht sind.

Auch die Versuchsergebnisse der Sprengstofffabrik »Karbonit« sind empirisch gewonnene. Die Explosionen wurden in einem Stahlblock vorgenommen, dessen Kammer bis auf 20 *mm* Quecksilberdruck ausgepumpt wurde. Die Zündung wurde elektrisch bewirkt. Mit der Bombe steht ein Federindikator in Verbindung, auf den ein in geeigneter Weise verbundener Schreibstift die Drucke überträgt. Bei langsam detonierenden Sprengstoffen ist die Kurve eine flach emporsteigende,

[1]) Dingler's Polytechn. Journal 84, 216, 232 u. 248.

bei schnell detonierenden eine steil ansteigende, die bei der Abkühlung wieder sinkt.

Auch der bei der Explosion entstehende kalorimetrische Effekt von Sprengmitteln wurde in der oben genannten Fabrik gemessen. Hierzu diente eine Bombe, welche als ein abgeänderter Berthelot'scher Apparat angesehen werden darf, und dessen Abmessungen so gewählt waren, dass 100 *g* Sprengmittel zur Explosion gebracht werden konnten.

Die Detonationsgeschwindigkeit der Sprengmittel wurde gleichfalls gemessen, da die Zeitdauer einer Explosion, wie der Verfasser hervorhebt, auf deren zerstörende Kraft und namentlich auf deren Schlagwettersicherheit zweifellos von Bedeutung ist, ebenso wurden in Schlebusch zum erstenmal auch die »Stichflammen« zum Gegenstande der Untersuchung gemacht. Unter Stichflammen sind hier die Lichterscheinungen verstanden, welche sich garbenähnlich beim Schiessen aus einem Mörser ins Freie bilden. Die Flammen wurden photographiert mit einem Apparat, der als Objektiv eine Quarzplatte trägt, die auch die den höchsten Temperaturen entsprechenden ultravioletten Strahlen ungemindert durchlässt. Statt der Bildplatte wurde ein schnell rotierendes Film benutzt.

Fig. 27.

A D E B

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt, auch sind Versuche angegeben, welche mit dem Trauzl-schen Bleiblock, dessen Ausbauchung durch Explosion vielfach zur Kennzeichnung eines Sprengmittels dient, gemacht wurden. Hinsichtlich aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen und hier noch mitgeteilt, dass, nach den mafsgebenden Äusserungen des Verfassers, die Untersuchungen in ihrer Gesamtheit den Charakter eines Sprengmittels, besonders im Bergbau umfassend genug bestimmen.

Die Versuche wurden unter Leitung des Direktors der Fabrik, des Herrn C. E. Bichel, von Herrn Dr. Mettegang angestellt.

Zwei Laboratoriumsapparate beschreibt Zd. H. Skraup[1]). Eine Modifikation des Vakuumvorstosses von Thorne ist in Fig. 27 abgebildet, sie

[1]) Monatshfefte f. Chemie **23**, 1162.

hat nur zwei Hähne, während die urspüngliche Thorne'sche Vorlage drei, die von Fischer und Harries fünf hat. Bei A wird der Destillationskolben, bei B die Pumpe angeschlossen. Das untere Ende des Hahnrohres ist mit der Vorlage durch einen Gummistopfen verbunden. Um die Vorlage zu wechseln, schliesst man den mit einer sehr weiten Bohrung versehenen Hahn D und lässt durch den Dreiweghahn E Luft eintreten, wozu man denselben um 90° dreht. Nach Auswechselung der Vorlage bringt man Hahn E in seine alte Stellung und öffnet D erst, wenn die frühere Luftverdünnung erreicht ist.

Einen Eisenkern für Verbrennungsöfen nach Glaser hat Skraup konstruiert, um den öfter auftretenden unangenehmen Geruch zu beseitigen. Statt der runden Löcher besitzt der Kern lange Schlitze, die einen besseren Zutritt der Luft und damit eine bessere Verbrennung des Gases ermöglichen.

Beide Gegenstände, Vorstoss und Eisenkern liefert die Firma G. Egger in Graz.

Einen verbesserten Büchner'schen Trichter, den J. Katz[1]) beschreibt und der von Fr. Hugershoff hergestellt wird, ist in Fig. 28 abgebildet. Der Trichter besteht aus dem Einsatzstück a mit Siebboden und dem Trichterstück b. Beide Teile werden durch ein Gummiband d zusammengehalten. Dem Trichter, der vor dem Büchner'schen den Vorzug hat, dass er in allen Teilen gereinigt werden kann, wird ein Porzellanring c beigegeben. Derselbe soll ein vollkommenes Aufliegen des Papiers sichern.

Fig. 28.

Einen Apparat zur Bestimmung von Mineralölen in Mischungen mit Pflanzenölen beschreiben R. F. Young und B. F. Baker[2]).

Die Vorrichtung besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben, in dessen geschliffenen Hals ein in $^1/_{10}$ Kubikzentimeter geteiltes, 60 *cc* fassendes Rohr eingesetzt ist. Um den Apparat zu benutzen, werden 50 *cc* Öl in den Kolben gebracht und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Man setzt nun das graduierte Rohr auf, verdünnt mit Wasser und liest die Menge des Mineralöles im Rohr ab.

---

1) Chemiker-Zeitung **26**, 356.

2) Chem. News **86**, 51.

Eine Filterpresse als Dialysator beschreibt J. Bongartz[1]). Die Presse ist für den Dialysierungsvorgang mit vier Rahmen für den aufzunehmenden Liquor, mit fünf Ablaufkammern und mit acht mit Durchlauföffnungen versehenen Pergamentblättern ausgestattet. Jeder Rahmen kann 1250 *cc* Flüssigkeit aufnehmen. Die Dialyse dauert höchstens 48 Stunden. Bei Verwendung der fünf Rahmen können innerhalb einer Woche bis 18 Kilo Liquor Ferri dialysati fertig gestellt werden.

Einen neuen Eindampfapparat unter Benutzung eines Siemensschen invertierten Regenerativ-Gasbrenners hat Walter Hempel[2]) schon vor längerer Zeit konstruiert. Der Apparat besteht aus dem genannten Brenner mit Abzugsvorrichtung, welche auf einem abgesprengten Glaszylinder sitzt. Letzterer ruht auf einem hoch und tief verstellbaren Tellergestell, das mit dem Zylinder durch Sand abgedichtet wird und zum Aufsetzen von Schalen oder Tiegeln dient. Diese können dem Regenerativbrenner leicht genähert werden. Es wirkt so die Hitze des verbrennenden Gases von oben auf die zu verdampfende Flüssigkeit. Zweckmäfsig soll die Flamme unmittelbar auf die Flüssigkeit treffen. Es wird hierbei einerseits ein rasches Abdampfen ermöglicht, und andererseits, wie Hempel festgestellt hat, gerade durch das dichte Heranbringen der Flamme an die Flüssigkeit eine Absorption der aus dem Gas entstandenen Schwefelsäure vermieden Das Abdampfen vollzieht sich weit rascher als auf dem Wasserbade und ohne jegliches Spritzen, auch findet das Abdampfen sofort nach dem Anzünden des Apparates statt, die Abdampfung kann ausserdem jeder Zeit reguliert werden.

Den störenden Einfluss der schwefligen Säure der Gasflamme hat E. Mulder[3]) beim Glühen von Baryumkarbonat konstatiert. Um diesen Einfluss zu eliminieren, wurde der Platintiegel dann folgendermafsen erhitzt. Auf eine Asbestplatte von 34 *qcm*, in welcher sich ein Loch von 7,6 *cm* Durchmesser befand, wurde eine zweite Platte von 18 *qcm*, welche mit einem Loch von 3,4 *cm* Durchmesser versehen war, gelegt. Dieses Loch war von einem Platinring eingefasst, in dem sich ein Platinfadenkreuz befand. In diesem Kreuz wurde der Tiegel (grösster Durchmesser 24 *mm*) erhitzt. Statt der zweiten Platte kann man auch eine konkave Platinplatte mit Loch benutzen, diese gestattet ein stärkeres Erhitzen des Tiegels.

---

1) Apotheker-Zeitung 1902, S. 857; durch Pharm. Centralhalle **44**, 152.
2) Zirkular der Firma Fr. Siemens in Dresden.
3) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 307; durch Chem. Centralblatt [4. F.] 8, I, 724.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Die Analyse aller bei der Stahlbereitung in Anwendung kommenden Materialien wird von Harry Brearley und Fred Ibbotson in dem Buche »The Analysis of Steel-Work Materials[1]« behandelt. Die Verfasser haben diejenigen Methoden bevorzugt, welche rasch ausführbar sind, und welche sie selbst in ihrer langjährigen Praxis als zuverlässig und genau erprobt haben.

Bei der Bestimmung der einzelnen Elemente werden zunächst alle wesentlichen Methoden besprochen oder wenigstens erwähnt, und die ausgewählten Methoden dann eingehend beschrieben. Neben der Analyse von Stahl und Eisen haben die Verfasser die Analyse aller bei der Stahlbereitung in Frage kommenden Legierungen aufgenommen, wie Ferrosilizium und Karborundum, Ferromangan, Ferrochrom und metallisches Chrom, Ferronickel und Nickel, Ferrowolfram, Nickelwolfram und metallisches Wolfram, Ferromolybdän, Nickelmolybdän und Molybdän, Ferrovanad, Ferrotitan, Ferroaluminium, Aluminium und Ferrobor.

Einige kurzhandige Methoden, welche eine annähernde Bestimmung der hauptsächlichsten Bestandteile ermöglichen, während der Stahl noch im Ofen ist, sind für den Hüttenchemiker von Wert. Eine Behandlung findet weiter die Analyse der Eisen-, Mangan-, Wolfram- und Chromerze, die Analyse der bei der Herstellung feuerfester Steine benutzten Materialien, der Schlacken, der Kohle, der Verbrennungsgase und des Kesselspeisewassers. Ausserdem werden noch die Analyse der Kupferlegierungen, des metallischen Kupfers und der Lagermetalle besprochen. Besondere Abschnitte finden sich über die mikroskopische Untersuchung des Stahls und über pyrometrische Messungen.

Dankenswert ist eine am Schluss des Werkes gegebene Zusammenstellung der gesamten Literatur über den besprochenen Gegenstand; die Hinweisungen beziehen sich jedoch ausschliesslich auf englische Zeitschriften.

Beiträge zu der Analyse des Eisens. Felix Bischoff[2]) weist auf die mangelhafte Übereinstimmung bei Eisenanalysen hin, sobald dieselben von verschiedenen Laboratorien ausgeführt werden. Wenn dies

[1]) Longmans, Green and Co., 39 Paternoster Row, London, New-York and Bombay 1902.

[2]) Stahl und Eisen 22, 719 und 754.

auch oft an der Anwendung verschiedener Methoden liegt, so glaubt der Verfasser doch nicht, dass eine Vereinbarung bestimmter Methoden zu der gewünschten Übereinstimmung führt. Dagegen hält er es für geboten, nach den Ursachen der grossen Differenzen zu forschen und zu prüfen, was sich zu deren Vermeidung tun lässt.

Schwierigkeiten sieht Bischoff bereits in der ungleichmäfsigen Zusammensetzung mancher Eisensorten und in der Herstellung guter Durchschnittsproben. Bei der Probenahme ist von vorn herein eine so grosse Menge Probematerial zu nehmen, dass man mit voller Sicherheit für alle zu fertigenden Analysen ausreicht, und bei der Verteilung der Einzelproben an die verschiedenen Laboratorien müssen die relativen Mengen von groben Spänen und von feinen Spänen, sowie von Pulver dieselben bleiben.

Der Verfasser bespricht dann eingehend die Anforderungen, welche an die Einrichtungen eines Hüttenlaboratoriums zu stellen sind. Er wendet sich hierauf zur Genauigkeit der Analysen, stellt die höchsten zulässigen Abweichungen bei genauen Betriebsanalysen in einer Tabelle zusammen und geht dann zur Besprechung verschiedener Einzelbestimmungen im Eisen über.

Bei der Einwage benutzt der Verfasser Aluminiumgewichte von bestimmter Schwere, auf welchen vermerkt sind: das zu bestimmende Element, die zur Wägung gelangende Verbindungsform desselben und die Zahl, mit welcher das in Grammen gefundene Gewicht der Verbindung zu multiplizieren ist, um das endgültige Resultat zu erhalten.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs wendet Bischoff die Kupferchlorid-Chlorammoniummethode an und verbrennt den abfiltrierten Kohlenstoff im Sauerstoffstrom. Es empfiehlt sich, das Sauerstoffgas nicht durchzudrücken, sondern mittelst eines Aspirators durchzusaugen, da hierbei etwaige undichte Stellen des Apparats weniger nachteilig sind. Wird der erforderliche Sauerstoff einer Stahlflasche mit Reduzierventil entnommen, so muss man sich durch Ausführung eines blinden Versuchs überzeugen, dass der Sauerstoff frei von Kohlensäure und Kohlenoxydgas ist.

Werden die Eisenspäne statt mit Kupferchlorid-Chlorammonium mit Jod gelöst, so muss bei dem Lösen jede bemerkbare Wärmeentwicklung vermieden werden. Bei einer Einwage von 5,454 *g* Eisen sind etwa 30 *g* Jod und anfänglich 110 *cc* Wasser erforderlich; nach beendeter Lösung gibt man alsdann noch 150 *cc* Wasser hinzu und filtriert durch

Asbest. Der abfiltrierte Kohlenstoff ist zuerst mit warmem Wasser, dann mit einer 10 prozentigen Jodkaliumlösung, dann wieder zweimal mit warmem Wasser und endlich vier- bis fünfmal mit Alkohol auszuwaschen. Bei der Jodmethode fallen die Resultate stets etwas höher aus als bei der Kupferchloridmethode, bei welcher ein geringer Verlust an Kohlenstoff stattfinden dürfte.

Die Bestimmung des Phosphors bewirkt der Verfasser durch Abscheidung als Molybdat und Wägung als Magnesiumpyrophosphat.

Bei der Bestimmung des Mangans wird die Trennung vom Eisen gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass letzteres als basisches Oxydhydratsalz aus neutraler Lösung bei Kochhitze ausgefällt wird. Da der Niederschlag meist erst bei wiederholter Fällung manganfrei ist, hält es der Verfasser für bequemer, das Eisen durch Evakuieren zu fällen. Die Lösung, welche sich in einer starken 3 Literflasche mit einer Marke für 2 *l* befindet, wird anfangs mit Ammoniak und schliesslich mit kohlensaurem Ammon genau neutralisiert. Statt nun zu kochen, bringt man die Flasche mit einer Wasserluftpumpe derart in Verbindung, dass noch eine zweite (leere) starke Flasche zwischengeschaltet wird. Man evakuiert nunmehr, wobei die Fällung rasch von statten geht. Setzt man die Luftpumpe zu langsam in Bewegung, so trübt sich die Flüssigkeit und klärt sich hierauf nur langsam. Der Niederschlag setzt sich rasch zu Boden und enthält nur bei grösserem Mangangehalt Spuren von Mangan, vielleicht nur deshalb, weil der Niederschlag schwer auszuwaschen ist. Man füllt jetzt mit Wasser genau auf 2 *l* auf, schüttelt und lässt absitzen. Von der klaren Flüssigkeit führt man mittels eines Glashebers 1 *l* in einen Messkolben über und bestimmt in der Hälfte der gesamten Lösung das Mangan in üblicher Weise. Da das Volumen des basischen Eisenniederschlags unberücksichtigt bleibt, hebt man tatsächlich einige Kubikzentimeter Flüssigkeit mehr als die Hälfte ab, so dass die Resultate bei höherem Mangangehalt um eine Kleinigkeit zu hoch ausfallen.

Zur Bestimmung des Kupfers löst man das Eisen in Salzsäure, leitet, ohne vorher zu filtrieren, Schwefelwasserstoff ein und filtriert. Der Niederschlag wird in einem Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und filtriert. Den Inhalt des Filters löst man in Salzsäure, fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt den Niederschlag als Kupferoxyd. Zu bemerken ist, dass das Auswaschen von Halbschwefelkupfer, das beim Auflösen des Eisens in Salzsäure

zurückbleiben kann, nur mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser geschehen darf, und dass der Trichter bedeckt zu halten ist.

Soll gleichzeitig Kupfer und Arsen bestimmt werden, so löst man das Eisen nach Wedding[1]) in verdünnter Salzsäure. Man leitet, ohne zu filtrieren, in die auf 70° C. erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein, lässt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Filter samt Inhalt wird mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron (1 : 10) übergossen, die Flüssigkeit mit Chlorgas gesättigt und nach einigen Stunden filtriert. Nach Zusatz von Salzsäure wird das freie Chlor durch andauerndes Kochen entfernt, die Lösung in einer Platinschale mit Kalilauge gekocht und alsdann filtriert. Das auf dem Filter befindliche Kupfer kann nun nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden, während das im Filtrate als Arsensäure vorhandene Arsen in üblicher Weise als arsensaure Ammonmagnesia abgeschieden wird.

Bei der Bestimmung des Schwefels ergibt das früher meist übliche Verfahren, nach welchem das Eisen in Salzsäure gelöst und der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff entweder in alkalischer Bleilösung aufgefangen oder durch Bromsalzsäure oxydiert wird, zu niedrige Resultate, weil sich neben dem Schwefelwasserstoff eine schwefelhaltige organische Verbindung, wahrscheinlich Methylsulfid, bildet. Die Methode hat daher verschiedene Abänderungen erfahren, unter welchen namentlich ein Vorschlag von W. Schulte[2]) Beachtung gefunden hat. Das von letzterem modifizierte Verfahren erfordert die folgenden Vorrichtungen. Ein 450—500 *cc* fassender, mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossener Entwicklungskolben steht einerseits mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat in Verbindung und ist andererseits durch einen Liebig'schen Kühler mit einer Vorlage verbunden, während durch die dritte Bohrung des Stopfens ein Trichterrohr geführt ist. An die Vorlage ist eine schwer schmelzbare Glasröhre angeschlossen, welche in einem kurzen Verbrennungsofen liegt und in eine zweite Vorlage führt. Man beginnt damit das Glasrohr bis zu schwacher Rotglut zu erhitzen, bringt 10 *g* Eisenspäne in den Entwicklungskolben und beschickt beide Vorlagen mit je 30—40 *cc* einer Lösung von Kadmiumazetat, welche im Liter 25 *g* festes Salz und 200 *cc* Essigsäure enthält. Nachdem man

[1]) Wedding, die Eisenprobierkunst, S. 177.
[2]) Stahl und Eisen **16**, 867.

5 Minuten einen lebhaften Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet hat, lässt man durch das Trichterrohr 200 *cc* verdünnte Salzsäure (1 Volum Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und 2 Volumen Wasser) einfliessen und erhitzt den Kolben, bis das Eisen gelöst ist, worauf man den Kolbeninhalt unter Durchleiten von Kohlensäure einige Minuten zum Kochen erhitzt. Während die erste Vorlage den als Schwefelwasserstoff auftretenden Schwefel aufnimmt, enthält die zweite Vorlage den in Form von Methylsulfid verflüchtigten Schwefel. Nach beendeter Austreibung des Schwefelwasserstoffs gibt man in jede Vorlage 5 *cc* einer Kupfersulfatlösung, welche im Liter 120 *g* kristallisiertes Kupfersulfat und 120 *cc* konzentrierte Schwefelsäure enthält. Das Kadmiumsulfid setzt sich hierbei in Kupfersulfid um, das nun abfiltriert, ausgewaschen und als Kupferoxyd zur Wägung gebracht wird.

Nach einem ähnlichen, jedoch titrimetrischen Verfahren wird der Schwefel von L. Campredon[1]) bestimmt.

Felix Bischoff wendet die nachstehende Methode an. Die Auflösung des Eisens erfolgt in Salzsäure von 1,095 spezifischem Gewicht in einem Kolben, der durch einen Rückflusskühler mit zwei Péligotschen Röhren verbunden ist, in welchen sich alkalische Bleilösung befindet. Dann folgt ein kleines U-förmiges Rohr, das chlorsaures Kali in Form von grobem Pulver und stark verdünnte Salzsäure enthält, und schliesslich wiederum eine Péligot'sche Röhre, welche mit Natronlauge oder einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron beschickt ist. Durch das chlorsaure Kali und die Salzsäure werden die schwefelwasserstofffreien Gase chloriert, ohne dass in dieser Röhre eine Spur Schwefel zurückbleibt, und in der letzten Röhre wird der Schwefel schliesslich in Natriumsulfat übergeführt. Selbstverständlich kann man auch die beiden ersten Röhren weglassen und findet dann den Gesamtschwefel in dem letzten Rohre. Nach beendeter Auflösung saugt man mittels eines Aspirators Luft durch den Apparat und bestimmt dann den Schwefel in üblicher Weise. Zu berücksichtigen ist noch der Schwefelgehalt des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Dieser Rückstand enthält, sofern nicht allzu geringe Mengen von Schwefel und Kupfer zugegen sind, stets Schwefel als Halbschwefelkupfer, und zwar sind beide Bestandteile immer in dem dieser Verbindung entsprechenden Mengenverhältnis vorhanden. Man bestimmt daher am besten den Kupfergehalt des Rück-

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 391 (1897).

standes und berechnet die diesem entsprechende Schwefelmenge. Bei Eisen, welche überhaupt nur sehr wenig Kupfer enthalten, kann der Schwefelgehalt des Rückstandes unberücksichtigt bleiben. Bischoff empfiehlt die vorstehende Methode auch zur Bestimmung des Schwefels in schwefelhaltigen Gasen, wie Leuchtgas etc.

Zu günstigen Resultaten führt auch die Jodmethode. Die Auflösung des Eisens erfolgt hierbei in derselben Weise, wie bei der Bestimmung des Kohlenstoffs angegeben wurde. Man muss jedoch den abfiltrierten Rückstand lediglich mit warmem Wasser auswaschen, bringt alsdann das Filter samt Inhalt in einen Porzellantiegel, bedeckt mit einem Gemenge von Kalihydrat und Salpeter und schmilzt. Die Schwefelsäure kann hierauf in üblicher Weise bestimmt werden.

Bischoff benutzt weiter das titrimetrische Silberverfahren, nach welchem die bei der Auflösung des Eisens sich entwickelnden Gase durch ammoniakalische Silberlösung geleitet werden. Gegen diese Methode wird von verschiedenen Seiten der Einwand erhoben, dass neben dem Schwefelsilber auch andere Silberverbindungen und metallisches Silber abgeschieden werden.

Bischoff hat dagegen gefunden, dass Schwefel und Silber in dem Niederschlage stets in stöchiometrischen Mengenverhältnissen vorhanden sind, und dass die sich ergebenden Resultate mit denen der Chlormethode und der Jodmethode befriedigend übereinstimmen. Bei Anwendung der Methode filtriert man den erhaltenen Silberniederschlag ab, wäscht sorgfältig mit ammoniakalischem Wasser aus, löst in Salpetersäure und titriert die kochende Silberlösung mit Chlornatriumlösung.

Naske[1]) bezeichnet die von Bischoff empfohlenen Bestimmungsmethoden als teils unpraktisch, teils theoretisch unrichtig. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen erweist sich die direkte Verbrennung der Substanz mit Chromsäure und Schwefelsäure als ebenso genau und wesentlich einfacher wie die Kupferchlorid-Chlorammonium- und die Jodmethode. Handelt es sich dagegen um Kohlenstoffbestimmungen in Ferrosilicium, so empfiehlt sich nach E. Donath[2]) die direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom nach Art der Elementaranalyse. Naske hat jedoch beobachtet, dass der hierbei verbleibende Verbrennungsrückstand bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Chromsäure stets

[1]) Stahl und Eisen **22**, 1134.
[2]) Stahl und Eisen **17**, 670.

noch eine wägbare Menge Kohlensäure liefert, und bei hochsilizierten Legierungen nur eine Kombination beider Methoden sicher zum Ziele führt. Ferrochrom wird am besten im trockenen Chlorstrom aufgeschlossen und der Rückstand im Sauerstoffstrom verbrannt.

Bei der Bestimmung des Phosphors zieht Naske die direkte Wägung des sorgfältig getrockneten Phosphormolybdänniederschlags der Wägung des Magnesiumpyrophosphats vor.

Bezüglich der Schwefelbestimmung nach dem Chlorierungsverfahren erscheint es Naske sehr zweifelhaft, ob bei dieser Methode der in den Entwicklungsgasen in organischer Bindung befindliche Schwefel quantitativ abgeschieden wird; aller Voraussicht nach muss der in dieser Form vorhandene Schwefel in der Chlorierungsflüssigkeit zurückbleiben. Bei Anwendung des Silberverfahrens können richtige Resultate nicht erhalten werden, weil sich neben dem Schwefelwasserstoff Arsen-, Phosphor- und Siliziumwasserstoff entwickeln können, welche gleichfalls mit Silberlösung reagieren.

In einer Entgegnung auf die kritischen Bemerkungen von Naske weist Bischoff[1]) darauf hin, dass die von ihm empfohlenen Bestimmungsmethoden des Kohlenstoffs noch vielfach als die genauesten und zweckmäfsigsten im Gebrauch sind. Bei der Bestimmung des Phosphors gebührt der Auswage als Magnesiumpyrophosphat unbedingt der Vorzug, da der Phosphormolybdänniederschlag keine konstante Zusammensetzung besitzt. Hinsichtlich der Schwefelbestimmung nach der Chlorierungsmethode bemerkt Bischoff, dass die praktischen Versuche die Richtigkeit des Verfahrens beweisen, und die theoretischen Einwendungen von Naske unberechtigt sind. Hinsichtlich der Silbermethode muss es nach allgemeiner Anschauung als ausgeschlossen bezeichnet werden, dass sich beim Auflösen des Eisens in verdünnter Salzsäure Arsenwasserstoff oder gar Siliziumwasserstoff bildet. Sollte sich Phosphor in unbedeutenden Mengen verflüchtigen, so ist es durchaus wahrscheinlich, dass derselbe in anderer Verbindung als Phosphorwasserstoff entweicht und keine Silberabscheidung bewirkt.

---

[1]) Stahl und Eisen 22, 1136.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Unterscheidung von α- und β-Naphtol gibt A. Jorissen[1]) an. In einem Reagensglas mischt man 2 *cc* einer Jod-Jodkaliumlösung mit überschüssiger Natronlauge und gibt das zu prüfende Naphtol hinzu. α-Naphtol gibt eine stark violette, trübe Flüssigkeit, während bei β-Naphtol diese farblos und klar bleibt. Je nach dem Gehalt des β-Naphtols an α-Naphtol tritt eine schwächere oder stärkere Färbung auf. Die Reaktion ist also der bekannten Chlorkalkreaktion analog.

Die Eisenchlorid-Reaktion auf Salizylsäure im Wein ist nach H. Pellet[2]) noch bei einer Verdünnung von 1 : 10000000 zu erkennen, wenn man nach folgender Weise verfährt: 1 *l* Wein wird, nachdem er alkalisch gemacht, auf 100 *cc* eingedampft, hierauf schwach angesäuert und mit 200—300 *cc* Äther extrahiert. Man dampft wieder unter Zusatz von Alkali ein und zieht den Rückstand nach dem Ansäuern mit Benzin aus. Schüttelt man 25 *cc* dieser Benzinlösung mit 10 *cc* Wasser und gibt verdünnte Eisenchloridlösung zu, so entsteht bei Gegenwart von Salicylsäure noch eine deutliche Violettfärbung.

Eine Reaktion der Kakodylsäure und ihrer Salze gibt J. Bougault[3]) an. Er verwendet als Reagens eine salzsaure Auflösung von unterphosphoriger Säure, welche mit Kakodylaten einen deutlichen Geruch nach Kakodyl entwickelt. Die Reaktion ist sehr empfindlich und namentlich zum Nachweis der Kakodylsäure in Gemischen mit Methylarseniaten geeignet.

0,20 *g* Methylarseniat werden in einem Reagensglas in 2 *cc* Wasser gelöst und mit 10 *cc* des Reagens[4]) versetzt. Man verschliesst das Glas und lässt 12 Stunden stehen. Ein deutlicher Geruch nach Kakodyl zeigt nach dieser Zeit die Gegenwart von Kakodylsäure an; selbst $^1/_2$ *mg* der letzteren lässt sich auf diese Weise noch erkennen.

---

1) Ann. chim. anal. appliq. **7**, 217; durch Chemiker-Zeitung **26**, R. 215.

2) Südd. Apotheker-Zeitung; durch Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **22**, 143.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. (7. série) **17**, 97; durch Chem. News **87**, 101.

4) Konzentration vom Verfasser nicht angegeben. P. D. und A. O.

Ein anderes Verhalten mit dem Reagens zeigen die Methylarseniate; diese entwickeln keinen Kakodylgeruch, dagegen wird durch die unterphosphorige Säure alles Arsen ausgefällt.

Dieses Verhalten eignet sich zum Nachweis von anderen Arsenverbindungen in Kakodylaten. In 1 bis 2 *cc* Wasser löst man 0,20 *g* kakodylsaures Natron in einem Reagensglase auf und fügt 100 *cc* des Reagens hinzu. Die geringste Spur von Arsenverbindungen, selbst weniger als 0,1 *mg* Arsensäure oder arseniger Säure, ruft eine braune Färbung oder einen Niederschlag hervor. Reines Kakodylat zeigt diese Erscheinungen nicht, nur bei ganz konzentrierten Lösungen tritt bisweilen eine schwache Dunkelfärbung auf, welche jedoch nur langsam erscheint und im Laufe von mehreren Tagen noch zunimmt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Über den Nachweis des Stickstoffs von Pyrrolverbindungen berichtet E. A. Kehrer[1]). Der Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne durch Schmelzen der Substanz in einem Proberöhrchen mit Alkalimetall und Überführen des entstandenen Cyanids in Berliner-Blau versagt in manchen Fällen, so bei leicht zersetzlichen Körpern, aus denen der Stickstoff als Gas entweicht, ehe Cyanbildung eingetreten ist, und gelingt bei schwefelhaltigen Substanzen nur, wenn man nach Graebe eine grössere Menge Alkalimetall verwendet. Täuber[2]) fand diese Mafsnahme für alle Fälle genügend. Einige Pyrrolderivate jedoch geben trotz dieser Vorsichtsmafsregel und trotz vorsichtigen Schmelzens keine Stickstoffreaktion. Diese gelingt aber, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Ein nicht zu weites Glasröhrchen wird am unteren Ende spitz ausgezogen. In diesen verjüngten Teil bringt man eine kleine Menge der Substanz, stellt durch Klopfen einen Kanal her, gibt dann an das untere Ende des weiten Teiles des Röhrchens das Alkalimetall, welches man zum Glühen erhitzt, jedoch mit der Vorsicht, dass man die Substanz dabei möglichst wenig erwärmt. Mittels einer zweiten, ganz kleinen Flamme erhitzt man dann diese selbst allmählich zum Schmelzen und treibt die Dämpfe ganz langsam gegen das Metall vor.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 2523.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 47.

Nach diesem Verfahren erhielt der Verfasser mit verschiedenen Pyrrolderivaten, welche nach den anderen Methoden die Lassaigne-sche Reaktion nicht gaben, immer sehr leicht positive Resultate.

Die Destillation von Ammoniak bei der Stickstoffbestimmung führt Francis Gano Benedict[1]) in einem von ihm konstruierten Apparat aus, der ein sehr schnelles und vollständiges Übertreiben des Ammoniaks ermöglicht. Dadurch, dass bei der gewöhnlichen Destillation das gasförmige Ammoniak sich mit dem im Kühler kondensierten kalten Wasser zu Ammoniumhydroxyd verbindet, können die letzten Reste Ammoniak nur schwer und nur durch andauernde Destillation aus dem Kühlrohr entfernt werden; schickt man jedoch einen Dampfstrom durch den Kühler hindurch, so wird das Hydroxyd zersetzt, und das Ammoniak gelangt rasch in die Vorlage. Diese Erscheinungen liegen bei der vom Verfasser angegebenen Methode zu Grunde.

Der Hauptbestandteil des Apparates ist ein grosses gemeinsames Kühlgefäss, durch welches senkrecht eine beliebige Anzahl Zinnröhren hindurchgehen, an welche unten die Vorlage, oben der Destillationskolben mittels eines Aufsatzes angeschlossen ist. Man destilliert zunächst unter Kühlung circa 15 Minuten, lässt dann das Kühlwasser ablaufen, so dass die obere wärmere Schicht allmählich die Zinnröhren nach unten hin erwärmt, und dadurch schliesslich ein Dampfstrom bis in die Vorlage gelangt. Sobald letztere sich zu erwärmen anfängt, nach 4—6 Minuten, ist die Destillation beendet, und es sind, wie Kontrollversuche unter verschiedenen Bedingungen ergaben, auch die letzten Spuren Ammoniak übergetrieben.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Zur Bestimmung des Furfurols gibt William Cormack[2]) eine zuverlässige und rasche Methode an. Sie beruht darauf, dass man den Aldehyd mittels einer ammoniakalischen Silberoxydlösung zu Brenzschleimsäure oxydiert gemäfs der Gleichung:

$$C_5H_4O_2 + Ag_2O = C_5H_4O_3 + 2\,Ag.$$

Während die Methode von Flint und Tollens[3]), welche in der gewichtsanalytischen Bestimmung des Phenylhydrazons besteht, längere

[1]) The Journal of the American chemical Society **22**, 259.
[2]) The Journal of the chemical Society **27**, 990.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 550.



Zeit, eventuell mehrere Tage, in Anspruch nimmt, lässt sich die vom Verfasser ausgearbeitete Methode schon in einer halben Stunde ausführen.

Die ammoniakalische Silberlösung bereitet man, indem man eine bestimmte Menge Silbernitrat durch Natronlauge fällt, den Niederschlag gut mit Wasser wäscht und ihn in möglichst wenig Ammoniak löst. Diese Lösung stellt man hierauf nach der Volhard'schen Methode mit einer $^{1}/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung.

Zur Bestimmung des Furfurols erwärmt man die Aldehydlösung mit einer bestimmten Menge der Silberlösung ungefähr eine halbe Stunde auf 25°, das ausgeschiedene Silber sammelt man auf einem Asbestfilter, und in dem Filtrat, oder einem aliquoten Teil desselben, bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das überschüssige Silber durch Titration mit Rhodanammonium.

Die Beleganalysen, bei welchen der Verfasser auf 10 *cc* einer Furfurollösung, welche 0,025 *g* des Aldehyds enthielten, 10 *cc* der Silberlösung anwandte, zeigen sehr gut übereinstimmende Zahlen.

Erhitzt man auf 70°, so sind nur wenige Minuten zur Oxydation des Aldehyds erforderlich.

Diese Methode wandte Cormack auch an zur Bestimmung des Furfurols in Lösungen, welche aus Gespinstfasern, Zuckern etc. erhalten wurden.

Die vegetabilische Substanz wird mit 10 prozentiger Chlorwasserstoffsäure destilliert, bis kein Furfurol mehr übergeht. Das Destillat wird mit Soda neutralisiert, eine kleine Menge Oxalsäure hinzugefügt und die Lösung mit Hilfe eines Aufsatzes im Dampfstrom destilliert. Die Destillation wird unterbrochen, sobald ein Tropfen der übergehenden Flüssigkeit mit Anilinazetat keine rote Färbung mehr gibt. Man fügt dann einen Überschuss an ammoniakalischer Silberlösung hinzu und erhitzt auf 60—70°. Meistens bleibt das Silber hierbei in kolloidaler Form suspendiert, so dass es nicht filtriert werden kann. Man gibt alsdann zu der abgekühlten, reduzierten Lösung einige Kubikzentimeter einer 25 prozentigen, chlorfreien Kalilauge, filtriert und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Zur Zuckerbestimmung in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche für die Polarisation oder die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung mit Merkurinitratlösung vorbehandelt werden, entfernt Patein[1]) das überschüssige Quecksilber durch Zusatz von Zinkstaub.

[1]) Répert. de Pharmacie 1903, I; durch Pharm. Centralhalle **44**, 260.

Auf 25 *cc* Merkurinitratlösung nimmt man 2 *g* Zinkstaub, schüttelt gut um und filtriert nach 2—3 stündigem Stehen. Nur Spuren Quecksilber bleiben hierbei in Lösung. Für die Bestimmung mit alkalischer Kupferlösung macht man dann alkalisch, wobei das in Lösung gegangene Zink gefällt wird, sich im Überschuss des Alkalis aber wieder löst, und gibt hierauf die Fehling'sche Lösung zu.

IV. Spezielle analytische Methoden.

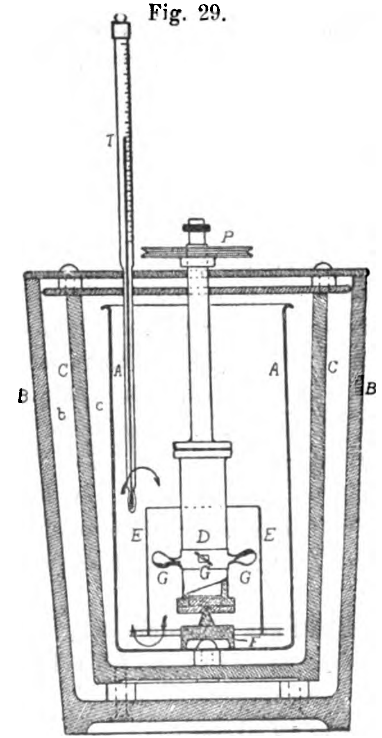
1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zur Untersuchung von Kohlen. S. W. Parr[1]) beschrieb ein neues Kalorimeter zur Heizwertbestimmung von Kohlen. Dasselbe hat gegenüber den bisher bekannten Bombenkalorimetern den Vorzug, weder einer Sauerstoffzufuhr, noch einer Ableitung der Verbrennungsgase zu bedürfen. Das wird dadurch erreicht, dass man der zu untersuchenden Substanz ein Reagens beimischt, das Sauerstoff abgibt und zugleich die gasförmigen Verbrennungsprodukte chemisch zu binden vermag. Ein hierzu geeignetes Reagens ist Natriumsuperoxyd.

Fig. 29.



Ich beschreibe zunächst das Kalorimeter. A (Figur 29) ist ein Kupfergefäss von etwas mehr als 2 Liter Inhalt. Dasselbe ist durch zwei Umhüllungs-Gefässe von gehärteter Holzfaser, B und C, isoliert. und die dazwischen bleibenden Lufträume b und c sorgen für weitere

[1]) The Journal of the American chemical Society **22**, 637.

Isolation. Hierzu gehört ein doppelwandiger Deckel, dessen Luftraum mit b kommuniziert, und dessen beide Wandungen behufs bequemer Handhabung fest verbunden sind. Die Patrone D hat einen Hohlraum von ungefähr 25 *cc*. Sie ruht unten auf einem Pfeiler F, ragt oben durch den Deckel hindurch und trägt oberhalb desselben einen kleinen abnehmbaren Schnurlauf P. Die Patrone trägt ferner an ihrer Seite 4 Turbinenflügel und wird von einem oben und unten offenen Zylinder E umgeben, welcher die Aufgabe hat, die durch die Turbinenflügel hervorgerufenen Strömungen des Wassers in die Richtung der eingezeichneten Pfeile abzulenken.

Fig 30.

E

F

C

D

A

B

Der lange Stiel der Patrone (Fig. 30) ist hohl und ermöglicht das Hindurchgleitenlassen eines Stückchens glühenden Kupferdrahts, welches als Zünder dienen soll. Dieser hohle Stiel ist für gewöhnlich unten gegen den Patronenraum A durch das Ventil D abgeschlossen, das seinerseits wieder an einem Hohlstiel befestigt ist, dem der Patronenstiel als Führung dient. Den Schluss des Ventils bedingt die lose eingelegte Feder F; durch Druck auf E tritt für einen Augenblick Öffnung ein. Boden und Deckel, B und C, der Patrone lassen sich behufs Reinigung, beziehungsweise Füllung, abschrauben.

Die Heizwertbestimmung wird nun in folgender Weise ausgeführt. Die Kohle wird so fein gerieben, dass sie vollständig durch ein Sieb von 0,3 *mm* Maschenweite hindurchgeht und bei 105—110 ^{0} C. getrocknet. 1 *g* der getrockneten Kohle bringt man in die geöffnete Patrone, fügt 16—18 *g* Natriumsuperoxyd hinzu, schraubt den Deckel zu und mischt den Inhalt sorgfältig durch Schütteln. Das Natriumsuperoxyd soll so fein sein, dass es durch ein Sieb von 1 *mm* Maschenweite hindurchgeht. Man klopft die Patrone sanft auf, damit die Charge sich zu Boden setzt, dann setzt man sie in das Kalorimeter ein und füllt dieses mit 2 Liter Wasser, dessen Temperatur 3—4^0 unter der Temperatur des Arbeitsraumes zurückbleibt. Der Schnurlauf wird nunmehr mit einer kleinen Wasserturbine oder einem Elektromotor in Verbindung gesetzt, so dass die Patrone sich mit 50 bis 100 Touren in der Minute um ihre Achse dreht.

Wenn das Kalorimeter konstante Temperatur angenommen hat, wird das Thermometer abgelesen. Darauf lässt man das glühende Kupferstäbchen unter momentaner Lüftung von D durch den hohlen Stengel in die Patrone hineinfallen, deren Inhalt sich sofort entzündet und in 2 bis 3 Sekunden vollständig verbrennt. Der Temperaturausgleich im Kalorimeter ist in ungefähr 5 Minuten erfolgt, und nach dieser Zeit kann in der Regel am Thermometer die erreichte Maximaltemperatur abgelesen werden.

Bei der Berechnung der Resultate berücksichtigt der Verfasser (neben dem Wasserwert des Kalorimeters) noch 2 Korrekturen. Die eine betrifft die Erwärmung durch den Kupferdraht, die andere berücksichtigt die Reaktionswärme zwischen den Verbrennungsgasen (Kohlendioxyd und Wasser) einerseits und dem partiell reduzierten Natriumsuperoxyd andererseits. Für erstere hat man bei Benutzung von 0,5 Zoll Kupferdraht Nr. 12 0,012° C. in Abzug zu bringen. Die zweitgenannte der zu berücksichtigenden Korrekturen beträgt ein für allemal 27 % der gemessenen Temperaturzunahme. Parr hat nämlich gefunden, dass reine Zuckerkohle bei der Verbrennung in seinem Kalorimeter einen Wert gibt, der sich zu demjenigen des reinen Kohlenstoffs verhält wie 73 : 100. Dasselbe Verhältnis wurde dann empirisch für die verschiedensten Kohlen von mannigfaltiger Zusammensetzung wiedergefunden, indem man den Heizwert in der Mahler-Bombe mit demjenigen im Parr-Kalorimeter verglich.

Bezeichnet man hiernach mit t die beobachtete Temperaturzunahme, mit w die Wassermenge (einschliesslich des Wasserwertes des Kalorimeters) so ist die gesuchte Verbrennungswärme der angewandten Substanz

$$C = 0{,}73\ (t - 0{,}012)\ w.$$

Da Natriumsuperoxyd mit Wasser unter Wärmeentwickelung reagiert, können nach diesem Verfahren nur getrocknete Kohlenproben untersucht werden.

G. Lunge[1]) hat gemeinschaftlich mit Parr eine Reihe von Versuchen mit diesem Apparat angestellt und das Verfahren nochmals sehr ausführlich beschrieben. Er benutzt stets 10 *g* Natriumsuperoxyd; als Einwage dient ihm von Braunkohlen stets 1,000 *g*, von Steinkohlen, Anthraziten u. s. w. 0,500 *g*. Als Zünder benutzt er ein glühendes (circa 700° heisses) Stückchen Eisendraht von 2,2 *mm* Durchmesser und 10 *mm* Länge vom ungefähren Gewicht von 0,4 *g*. Ihm entspricht ein Korrekturwert von 0,015° C.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 793.



Parr's frühere Versuche bezogen sich ausschliesslich auf amerikanische »weiche«, das heisst bituminöse Kohlen. In der neuen Versuchsreihe zeigte sich, dass die gegebene Arbeitsvorschrift auf europäische Braunkohlen ohne weiteres angewendet werden kann. Steinkohlen und Anthrazite bedürfen hingegen eines Zusatzes, um vollständig verbrannt zu werden. Für erstere sind 0,5 *g* Weinsteinsäure, für letztere 1 *g* Kaliumpersulfat und 0,5 *g* Weinsteinsäure mit einzuwiegen. Die erforderlichen Korrekturen betragen dann für das mit 2 Liter Wasser beschickte Instrument, dessen Wasserwert 123,5 *g* beträgt, ein für allemal für

0,5 *g* Weinsteinsäure + 0,4 *g* Eisen (von 700°) . . 0,85° C.
1 *g* Kaliumpersulfat + 0,5 *g* Weinsteinsäure + 0,4 *g* Eisen (v. 700°) . . . . 0,99° C.

Im übrigen haben die Versuche der Verfasser ergeben, dass auch für europäische Kohlen der verschiedensten Art der empirische Reduktionsfaktor 0,73 Geltung besitzt. Die Resultate sind bis auf 0,5% richtig.

Fr. von Konek[1]) benutzt Parr's Kalorimeter nicht nur zur Ermittelung des Heizwertes, sondern auch zur Schwefelbestimmung in Kohlen. Nach beendigter Verbrennung — bei welcher natürlich Persulfatzusatz unterbleiben muss — schraubt man den Ventildeckel der Patrone ab, spült ihn ab, stellt nun die geöffnete Patrone schräg in ein grosses Becherglas, fügt 10 *cc* kaltes Wasser hinzu und bedeckt sofort mit einem Uhrglase. Nach einigen Minuten erfolgt sehr lebhafte Zersetzung des Patroneninhaltes, dann spült man alle Teile mit Wasser ab, entfernt das Stückchen Zünddraht, säuert vorsichtig mit Salzsäure an und geht — nach eventueller Filtration — zur Schwefelsäurebestimmung mit Chlorbaryum über.

Das Verfahren gab Resultate, die mit denen der Salpeter-Soda-Schmelze gut übereinstimmten. Es ist auch zur Schwefelbestimmung in Erdöl und Bitumen, sowie zur Benutzung bei der organischen Elementaranalyse geeignet. Für letztere dienen folgende Beleganalysen:

	Schwefelgehalt	
	Berechnet %	Gefunden %
Sulfonal $(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$	28,07	27,92
Phenylthioharnstoff $CS\langle^{NH(C_6H_5)}_{NH_2}$	21,05	20,88
Äthylsenföl $CSN.C_2H_5$	36,78	36,60
Trimethylsulfinjodid $(CH_3)_3SJ$	15,68	15,30
Thiophen C_4H_4S	38,09	35,78

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1903, S. 516.

Nur das leicht flüchtige Thiophen (Siedepunkt 83—84°) gab unbefriedigende Resultate.

Zur Halogenbestimmung ist das Verfahren nicht geeignet; beim Trimethylsulfinjodid liessen sich sehr erhebliche Anteile des Jods aus der gelösten Reaktionsmasse nicht als Jodsilber fällen; es war Oxydation zu Jodat und Perjodat eingetreten.

C. Sundstrom[1]) hat gleichfalls das Parr'sche Prinzip zur Schwefelbestimmung in Koks und Kohlen herangezogen. Die Verbrennung der Koks mit Natriumsuperoxyd erfolgt in einem Nickeltiegel, diejenige der Kohlen in einer kleinen Stahlbombe, deren Deckel mittels einer Schraube gegen einen Flansch angepresst wird. Im ersteren Fall entzündet man die Mischung mittels einer Zündschnur, im letzteren Fall mittels eines durch elektrischen Stromdurchgang glühend gemachten Eisendrahtes. Das Verfahren gab beim Vergleich mit demjenigen von Eschka gute Übereinstimmung der gefundenen Werte.

R. Nowicki[2]) greift diesen neueren Schwefelbestimmungsverfahren gegenüber auf die Methode von Eschka[3]) zurück, die er insofern verbessert, als die nachträgliche Behandlung mit Brom in Wegfall gebracht und dadurch wesentlich an Zeit gespart wird. 1 *g* fein gepulverte Kohle oder Koks und 2 *g* einer Mischung von 1 Teil Natriumkarbonat und 2 Teilen Magnesia werden im Platintiegel mit einem dicken Platindraht innig gemischt und in der Mischung durch Eindrücken des Drahtes ein vertikaler Kanal hergestellt. Der in eine Asbestpappe (behufs Abhaltung der schwefelhaltigen Flammengase) eingesetzte Tiegel wird in seiner unteren Hälfte zum schwachen Glühen gebracht. In die so vorbereite, schwach erhitzte Probe leitet man durch einen Rose-Tiegeldeckel Sauerstoff und rührt von 5 zu 5 Minuten den Inhalt des Tiegels um, drückt die Masse zusammen und stellt den Kanal wieder her. Der durch Lauge gewaschene Sauerstoff wird langsam eingeleitet. Nach 20 bis 30 Minuten ist die Verbrennung beendigt. Man zieht den Tiegelinhalt mit heissem Wasser aus, filtriert und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure.

---

1) The Journal of the American chemical Society **25**, 184.

2) Stahl und Eisen **23**, 1140.

3) Vergl. R. Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl., **2**, 84.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über den Nachweis, die Trennung und Identifizierung von Kumarin und Vanillin in Handelsextrakten berichten William H. Hess und Albert B. Prescott.[1]) Die Verfasser gründen die Trennung der beiden Körper auf den Aldehydcharakter des Vanillins. Man befreit zunächst etwa 25—100 *g* der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Abdampfen vom Weingeist, fällt die Extraktivstoffe mit Bleiazetat und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherlösung, welche Kumarin und Vanillin neben wenig anderen ätherlöslichen Körpern enthält, schüttelt man mit verdünntem Ammoniak aus, wobei das Vanillin als Aldehydammoniak in die wässerige Ammoniaklösung geht. Diese Ammoniaklösung übersättigt man mit Salzsäure, schüttelt mit Äther aus, verdunstet den Äther und nimmt den verbleibenden Rückstand mit Ligroin auf. Man verdampft diese Lösung nach dem Filtrieren, wobei reines, kristallisiertes Vanillin zurückbleibt, dessen Schmelzpunkt bei 80—81° liegen muss, und welches mit Eisensalzen keine Färbung geben darf, was auf Anwesenheit phenolartiger Körper deuten würde. Die vom Vanillin befreite, ätherische Kumarinlösung verdampft man, nimmt den Rückstand mit Ligroin auf, filtriert und verdunstet wiederum; das hinterbleibende Kumarin ist leicht an seinem Geruch erkennbar, sein Schmelzpunkt muss bei 167° liegen.

Über die Bestimmung des Jods im Jodvasogen berichtet Elsbach.[2]) Das vom Verfasser angegebene Verfahren führt man in folgender Weise aus: 1 *g* des Präparates verrührt man in einem Schälchen mit 10 *cc* alkoholischer Kalilauge (1 Teil Ätzkali, 7 Teile absoluter Alkohol), erhitzt auf einer Asbestplatte zuerst schwach, nach dem Verjagen des Alkohols stark, bis eine fast weisse, seifenartige Masse resultiert, die man mit wenig heissem Wasser aufnimmt und in einen Scheidetrichter bringt. Die erkaltete Lösung versetzt man nun mit Petroläther, dann mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure im Überschuss und schüttelt gut durch; während die abgeschiedene, fettige Substanz vom Petroläther aufgenommen wird, ist das Jodkalium in der wässerigen Lösung enthalten, welche man in ein Becherglas bringt und heiss mit Silbernitrat

[1]) Chemiker-Zeitung **23**, R. 47.

[2]) Pharm. Centralhalle **39**, 205

fällt. Das Jodsilber wäscht man auf dem Filter mit Alkohol und Äther aus und wägt nach dem Trocknen. Vergleichende Versuche mit der Carius'schen Methode ergaben gut übereinstimmende Zahlen; Jodoformbildung soll ausgeschlossen sein.

O. Wentzky[1]) bemerkt hierzu, dass bei Jodvasogen gleiche Verhältnisse wie bei jodhaltigen Ölen bestehen, so dass sich bei der Zersetzung der Seife mit überschüssiger Schwefel- oder Salpetersäure Jod ausscheidet, welches mit den freien Fettsäuren in den Petroläther übergeht. Jodhaltige Öle geben nach der Ansicht von Wentzky mit alkoholischer Kalilauge neben Seife Jodkalium und unterjodigsaures Kalium, welches beim Erwärmen in jodsaures Salz übergeht.

Über die Bestimmung des Wismuts im Wismutsubgallat berichtet C. Gäbler.[2]) Der Verfasser hat die vom D. A. B. IV angegebene Methode zur Bestimmung des Wismuts im Dermatol bei der Untersuchung einer Reihe von Handelspräparaten angewandt und als zuverlässig befunden.

Zur Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen empfiehlt M. Lehmann[3]) eine maſsanalytische Methode, welche darauf beruht, dass Merkuriverbindungen durch überschüssige Alkalilauge bei gelinder Wärme quantitativ gefällt werden. Zur Ausführung des Versuches übergiesst man 20 *g* des Untersuchungsobjektes in einer Glasstöpselflasche von 500 *cc* Inhalt mit 200 g einer $^1/_2$-prozentigen Kochsalzlösung von 70—80 ° und lässt nach wiederholtem Umschütteln 24 Stunden bei 25—30 ° stehen. Darauf dampft man 100 *g* der Lösung vorsichtig in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen auf 10—15 *cc* ein und bringt sie unter Nachspülen mit etwas Wasser in ein Becherglas, welches 20 *cc* $^1/_{100}$ Normalkalilauge enthält. Nach gelindem Erwärmen ist alles Quecksilber in Form von Oxyd abgeschieden; man titriert nun mit $^1/_{100}$ Normalsalzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, bis die Flüssigkeit eben noch schwach rosa gefärbt erscheint. 1 *cc* der Kalilauge entspricht 0,00135 *g* Quecksilberchlorid. Diese Methode lässt sich auch bei der Wertbestimmung der Sublimatpastillen anwenden. Nach den Erfahrungen des Verfassers soll dieses einfache Verfahren zuverlässige Resultate ergeben.

---

1) Pharm. Centralhalle **39**, 205.
2) Chemiker-Zeitung **24**, R. 85.
3) Chemiker Zeitung **24**, R. 85.

Die Unterscheidung des Eisentartrats vom Eisenzitrat führt man nach G. Griggi[1]) in folgender Weise aus: Man löst eine kleine Menge der zu prüfenden Eisenverbindung in 5 *cc* Wasser und fügt 5 *cc* einer Natriumsalizylatlösung von 0,5 % zu; Eisentartrat gibt bei der ersten Berührung der beiden Flüssigkeiten kaum eine Farbenänderung, später zeigt sich eine granatrote Färbung. Dagegen färbt sich bei Gegenwart von Eisenzitrat die Flüssigkeit sofort granatrot.

Über die Methoden zur Wertbestimmung der Hypophosphite spricht H. A. D. Jowett[2]). Nach einer kritischen Besprechung der gebräuchlichen Verfahren empfiehlt der Verfasser die folgende Methode. Man löst von trockenem Natriumhypophosphit etwa 0,3 *g* in 10 *cc* Wasser, fügt 3 *cc* einer Bleiazetatlösung von 10 % zu, lässt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht aus, säuert mit Salzsäure an, fällt mit Schwefelwasserstoff, kocht, filtriert und wäscht das Bleisulfid aus. Filtrat und Waschwasser dampft man auf ein kleines Volumen ein, fügt alsdann 5 *cc* Salzsäure und 1 *g* Kaliumchlorat zu, erhitzt eine halbe Stunde lang, konzentriert auf etwa 20 *cc* und bestimmt die Phosphorsäure in bekannter Weise.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Selens. In einer grösseren Arbeit über das Selen hat Victor Lenher[3]) auch das Atomgewicht dieses Elements nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt.

Bei der ersteren fällte der Verfasser aus Silberselenit das Silber durch Salzsäure aus und bestimmte das Chlorsilber. Das zur Gewinnung des Silberselenits erforderliche reine Silber stellte er nach dem Verfahren von Stas, das reine Selendioxyd auf folgende Weise her. Ein grösseres Quantum reines Selen wurde mittels Salpetersäure zu seleniger Säure oxydiert. Der nach dem Eindampfen verbleibende, aus Selendioxyd bestehende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Dann wurde durch Einleiten von schwefliger Säure

[1]) Chemiker-Zeitung, **24**, R. 178.

[2]) Chemiker-Zeitung **22**, R. 249.

[3]) The Journal of the chemical Society **20**, 555; durch Chem. Centralblatt **69**, II, S. 657.

das Selen wieder ausgefällt, durch Wiederholung der oben beschriebenen Operation das Selendioxyd nochmals dargestellt und durch Sublimieren gereinigt. Etwa noch vorhandene Schwefelsäure und Selensäure wurden nach dem Lösen des erhaltenen Selendioxyds in Wasser durch Barythydrat ausgefällt. Aus dem Filtrat hiervon kristallisierte das reine Selendioxyd in Nadeln aus, die an trockener Luft nicht verwitterten. Aus einer Lösung dieser Kristalle wurde mit Hilfe des aus dem reinen Silber hergestellten Silbernitrats das Silberselenit ausgefällt und nach dem Abfiltrieren und Trocknen durch Umkristallisieren aus Salpetersäure als wasserfreies Salz in flachen Platten erhalten.

Durch mehrfaches Umkristallisieren erhielt Lenher einen Körper, der ein spezifisches Gewicht von 5,9297 aufwies.

Nun wurde über das so dargestellte Silberselenit in einem Apparat, betreffs dessen Beschreibung ich auf das Original verweise, reines Salzsäuregas geleitet. Das nach der Formel:

$$Ag_2SeO_3 + 4HCl = 2AgCl + SeO_2 2HCl + H_2O$$

entstehende Chlorsilber wurde erst als solches gewogen und dann durch Wasserstoff reduziert und wieder gewogen.

Mehrere nach dieser Art ausgeführte, gut übereinstimmende Bestimmungen ergaben als Zahl für das Atomgewicht im Mittel 79,329.

Die zweite Bestimmung des Atomgewichts führte Lenher durch Analyse des Ammoniumbromseleniats aus. Das für diese Verbindung zu verwendende reine Selen stellte er sich, wie oben beschrieben, durch Fällen desselben mittels schwefliger Säure aus einer Lösung von reiner seleniger Säure her. Dieses wurde dann zugleich mit wenig Brom in eine Lösung von Ammoniumbromid eingetragen und so das Ammoniumbromseleniat erhalten. Die durch häufiges Umkristallisieren resultierenden roten Kristalle hatten das spezifische Gewicht 3,3266.

Indem der Verfasser nun zu der Lösung dieses Körpers in Wasser Ammoniak und reines salzsaures Hydroxylamin zugab, schied sich reines Selen aus, das er zur Wägung brachte.

Mehrere nach diesem Verfahren ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen ergaben die Zahl 79,285. Das Mittel aller eben beschriebenen Atomgewichtsbestimmungen ist 79,314.

Trotzdem Lenher für die von ihm gefundenen Zahlen eine besondere Genauigkeit in Anspruch nimmt, da ja jeder persönliche Fehler

ausgeschlossen sei, hat sich Julius Meyer[1]), weil dieselben mit der von Petersson und Ekman[2]) ermittelten, bisher als richtig geltenden Zahl um 0,2 differieren, veranlasst gesehen, neuerdings an diese Materie heranzutreten, und veröffentlicht in einer vorläufigen Mitteilung über den bisherigen Verlauf und Erfolg seiner diesbezüglichen Arbeit folgendes.

Als Ausgangsprodukt diente wie bei den früher ausgeführten Bestimmungen das Silberselenit, nur war die Darstellung eine andere, und dann wurde auf die Reinigung besondere Sorgfalt verwendet.

Ein als völlig rein befundenes Silber wurde durch reine Salpetersäure in Silbernitrat übergeführt und dieses dazu benutzt, um aus reiner, von Selensäure durch Baryumhydroxyd befreiter seleniger Säure das Silberselenit zu fällen Dasselbe ergab nach zweimaligem Umkristallisieren und fünfstündigem Trocknen bei 105° C. ein fein kristallinisches, von Wasser und Stickoxyden freies Pulver, das behufs der Elektrolyse in reinem Cyankalium gelöst wurde. Als Kathode diente eine mattierte Platinschale, an der sich das Silber als fester, gleichförmiger Niederschlag absetzte. Die Elektrolyse war, wie Versuche zeigten, wohl nach 9 Stunden beendet, wurde aber der Vorsicht halber stets 12—14 Stunden fortgesetzt. In den Lösungen fanden sich dann nur noch 2 Dezimilligramme Silber. Von 18 so ausgeführten Bestimmungen konnten nur 5 als einwandsfrei zur Berechnung des Atomgewichts herangezogen werden. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

No.	Angewandt Ag_2SeO_3 g	Gefunden Ag_2 g	Prozent Ag	Molekulargewicht von Ag_2SeO_3	Atomgewicht von Se
1.	0,5152	0,3241	62,907	343,14	79,28
2.	0,5237	0,3295	62,915	343,10	79,24
3.	1,6964	1,0672	62,910	343,08	79,22
4.	1,8793	1,1826	62.928	343,03	79,17
5.	2,1460	1,3503	62,922	343,06	79,20
		0.0002			
	6,7606	4.2538	62,9203	343,07	79,21

Als Mittel aus den bei den 5 Bestimmungen erhaltenen Zahlen für das Atomgewicht ergibt sich die Zahl 79,22. Berücksichtigt man die

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 1591.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **9**, 1210; diese Zeitschrift **16**, 264.

noch in der Lösung zurückgebliebenen 2 Dezimilligramme Silber, so ändert sich die Zahl in 79,21.

Internationale Atomgewichte. Der internationale Atomgewichts-Ausschuss, dem neuerdings Professor Henri Moissan beigetreten ist, veröffentlicht die Atomgewichtstabelle für das Jahre 1904 [1]).

In dieser Tabelle sind gegen die von 1903 [2]) nur die Zahlen für das Atomgewicht des Cers (140,25 respektive 139,2) und des Caesiums (132,9 respektive 131,9) geändert worden. Von einer Abänderung der Zahlen für das Atomgewicht des Jods und des Lanthans ist, wenn es auch jetzt schon feststeht, dass dieselben der Wirklichkeit nicht entsprechen, vorläufig abgesehen worden, da die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht zu einem definitiven Abschlusse gelangt sind.

Der Atomgewichts-Ausschuss weist darauf hin, dass die Neubearbeitung des Atomgewichts verschiedener Elemente sehr wünschenswert wäre, und führt unter denselben namentlich an: Quecksilber, Zinn, Wismut, Antimon, Palladium, Vanadin, Phosphor, Silizium, Gallium, Indium, Niobium und Tantal. Sie macht auch darauf aufmerksam, dass man die Fehler, welche bei Arbeiten über Atomgewichte aus der Anwendung von Glasgefässen entstehen, durch Benutzung der neuerdings hergestellten Gefässe aus reinem Siliziumdioxyd (Quarzglas) vermeiden könnte.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 7.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 139.

Über die Einwirkung des pikrinsauren Natriums auf Natriumkarbonatlösungen.

(Eine analytische Studie.)

Von

C. Reichard.

Bei Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Pikrinsäure mit Natriumsalzen fand ich eine Literaturangabe bestätigt, welche besagt, dass pikrinsaures Natrium aus seinen Lösungen durch neutrales Natriumkarbonat ausgefällt wird.[1]) Nähere Einzelheiten bezüglich dieser interessanten Mitteilung fehlen. Hinsichtlich der Löslichkeit des pikrinsauren Natriums wird bemerkt, dass 10 Teile dieses Salzes sich in 100 Teilen Wasser von 15° C. lösen. Über die Umkehrung der Reaktion, also wie sich Natriumkarbonatlösungen bei allmählichem Zusatze von pikrinsaurem Natrium verhalten, ist gleichfalls nichts bekannt. Ich habe daher die erwähnte Erscheinung von Neuem und ganz speziell mit verschiedenprozentigen Natriumpikrat- und Natriumkarbonatlösungen untersucht und zugleich auch das Verhalten des primären kohlensauren Natriums studiert, um die Ursache der auffallenden Erscheinung nach Möglichkeit aufzufinden. Auffallend muss es nämlich auf alle Fälle erscheinen, dass schon 1 prozentige Natriumkarbonatlösungen beim Zusatze von geringen Mengen kalt gesättigter Natriumpikratlösung getrübt werden. Bei einem derartigen prozentischen Verhältnis von Na_2CO_3 kann man wohl schwerlich als Ursache der Erscheinung geltend machen, dass infolge von Wasserabgabe seitens des pikrinsauren Natriums oder des Karbonats eine Ausscheidung stattfinden müsse. Der Umstand, dass ohne weiteres kein Grund für die Ausscheidung des pikrinsauren

[1]) Richter-Anschütz, Organ. Chemie 2. Bd., VII. Aufl., S. 138.



Salzes oder des Karbonates zu finden ist, lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass es auch noch andere Natriumsalze gibt, denen eine ähnliche Fähigkeit innewohnt; ich habe deshalb neben dem Karbonate des Natriums noch einige andere Salze dieses Metalles näher geprüft. Zugleich dürfte in Erwägung zu ziehen sein, dass die Reaktion des Natriumkarbonats mit dem Natriumpikrat für den Nachweis, beziehungsweise die quantitative Bestimmung der Pikrinsäure in Lösungen und bei technischen Prozessen in Anwendung gebracht werden könnte, namentlich wenn man bedenkt, dass wenige Tropfen der Lösung von Natriumpikrat bereits durch eine so verdünnte Natriumkarbonatlösung, wie sie die 1 prozentige darstellt, angezeigt werden.

Ich werde im Folgenden die Frage der Fällung von pikrinsaurem Natrium durch kohlensaures Natrium in der Weise behandeln, dass zunächst eine verschiedenprozentige Lösung des Karbonats mit wechselnden Mengen einer gesättigten (10 prozentigen) Lösung von pikrinsaurem Natrium in Reaktion tritt, dass sodann umgekehrt verschiedenprozentige Natriumpikratlösungen mit kohlensaurem Natrium in Wechselwirkung gebracht werden.

Um mit dem ersterwähnten Falle zu beginnen, wurde eine 1 prozentige Lösung von »wasserfreiem« kohlensaurem Natrium hergestellt. [NB. Sämtliche weiteren Angaben beziehen sich auf dieses wasserfreie Karbonat: Na_2CO_3!]. 10 *cc* dieser Lösung, enthaltend also 0,1 *g* Na_2CO_3, wurden tropfenweise mit der oben erwähnten kalt gesättigten Lösung des pikrinsauren Natriums versetzt. Schon beim Hinzufügen der ersten Tropfen stellte sich eine leichte Trübung ein, welche sich auch ohne weiteren Zusatz allmählich verstärkte. Relativ deutlicher traten dieselben Erscheinungen auf, wenn man eine 2 prozentige Natriumkarbonatlösung mit einigen Tropfen der Pikratlösung in Reaktion brachte. Letztere nimmt progressiv an Deutlichkeit der Trübung, beziehungsweise Ausscheidung eines gelben Niederschlages, zu mit zunehmender prozentischer Menge des Natriumkarbonats. Doch muss bemerkt werden, dass das Absetzen der Ausscheidung sich nur sehr langsam vollzog, selbst wenn die Menge des Karbonats schon 5 $^0/_0$ betrug. Das Charakteristische der Einwirkung der beiden Reaktionskörper besteht überhaupt in der nach wenigen Augenblicken auftretenden Trübung der Flüssigkeit, nicht in der Bildung des Niederschlags, der, wie erwähnt, längere Zeit auf sich warten lässt.

Bringt man 10prozentige Natriumkarbonatlösung mit pikrinsaurem Natrium in Reaktion, so erfolgt nach sofortiger Trübung die Ausscheidung nadelförmiger Kristalle, und zwar nimmt diese Ausscheidung in solchem Mafse nach kurzer Einwirkung zu, dass die Flüssigkeit fast steif und gallertartig erscheint. Letztere Tatsache erscheint ganz besonders auffällig, wenn man die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkarbonats in Rücksicht zieht. Beide Lösungen, sowohl die des Karbonats als die des Natriumpikrats, waren vor ihrer Vermischung völlig klar. Da das Karbonat als wasserfreies Salz angewandt worden war, so muss angegenommen werden, dass dasselbe beim Zusatze von Wasser in das wasserhaltige Salz von der Zusammensetzung: $Na_2CO_3 + 10$ aq. übergeht. Indem auf diese Weise ein Teil des Wassers in Bindung mit dem Karbonate tritt, also eine andere Rolle als die des blossen Lösungsmittels spielt, kann die Möglichkeit eintreten, dass beim Zusatze der kalt gesättigten Natriumpikratlösung ein Teil des Wassers, welches zur Lösung letzterer Verbindung gedient hat, zum Ausgleich des als Kristallwasser dienenden Verwendung findet und somit eine Ausscheidung des Natriumpikrats veranlasst. Dass in der Tat kein kohlensaures Natrium sich ausscheidet, ergibt sich aus der Untersuchung der gelben, infolge der Reaktion aufgetretenen Kristalle mittels Säuren. Auch der äussere Habitus der Kristalle lässt sie als solche von pikrinsaurem Natrium erkennen, da, wie oben erwähnt, die Kristalle feine Nadeln darstellen.

Höher prozentische Lösungen von kohlensaurem Natrium wurden nach dem Resultate, welches 10prozentige Karbonatlösungen ergeben haben, nicht angewendet. Dagegen wurde nunmehr der Einfluss des umgekehrten Verfahrens untersucht.

Eine 1prozentige Lösung von Natriumpikrat wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium, und zwar ebenfalls tropfenweise, versetzt. Der Erfolg war ganz der nämliche wie bei der vorher beschriebenen Reihenfolge der Reagenzien. Es verdient bemerkt zu werden, dass sowohl bei dieser Anordnung der Versuche als bei der schon beschriebenen die Einwirkung ohne Rücksicht auf die prozentische Zusammensetzung der angewandten Lösungen stets eine allmähliche ist und nicht eine plötzliche Ausscheidung von pikrinsaurem Natrium erfolgt. 2-, 3- und höherprozentige Natriumpikratlösungen verhalten sich ganz entsprechend den Lösungen des umgekehrten Verfahrens. In beiden Fällen lässt sich übereinstimmend beobachten, dass die Ausscheidungen hinsichtlich ihrer Stärke lediglich abhängig sind von dem an der Reaktion teil-

nehmenden Natriumkarbonate, und diese Beobachtung scheint die Annahme der Wirkungsweise des kohlensauren Natriums, wie ich sie oben aussprach, zu stützen. Es lag nahe, auch das primäre Karbonat ($NaHCO_3$) zur Untersuchung der Frage heranzuziehen. Bekanntlich besitzt dieses saure kohlensaure Natrium nicht, wie das neutrale Salz, die Fähigkeit sich mit Wasser zu wasserhaltigen Kristallen zu vereinigen und bietet daher ein interessantes Mittel dar, abgesehen von seiner Eigenschaft als Karbonat, um die Ausscheidungsverhältnisse des pikrinsauren Natriums zu beleuchten. Ich verfuhr genau in derselben Weise wie bei dem neutralen kohlensauren Natrium. Eine 1prozentige Lösung dieses Salzes, mit verschiedenprozentigen Lösungen von pikrinsaurem Natrium versetzt, blieb auch nach längerem Stehen vollkommen ungetrübt. Das Gleiche war der Fall bei 2-, 3- und 5prozentigen Natriumbikarbonatlösungen. Wurden 10prozentige Lösungen angewendet, so erhielt man eine ganz schwache Trübung, und auch diese erfolgte erst in geraumer Zeit und nahm nach einigen Stunden eine Stärke an, welche sich den mit pikrinsaurem Natrium versetzten, etwa 1 prozentigen Natriummonokarbonatlösungen vergleichen liess, in keiner Weise aber auch nur entfernt mit den oben beschriebenen 10prozentigen Natriumkarbonatlösungen. Auch als die Versuche in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt wurden, war ein anderes Resultat als das beschriebene nicht zu erhalten. Dass sich überhaupt eine schwache Trübung der 10prozentigen Natriumbikarbonatlösungen beim Hinzufügen des pikrinsauren Natriums zeigte, bin ich geneigt einem ganz anderen Umstande zuzuschreiben, nämlich dem Umstande, dass die Mischung des Natriumbikarbonats mit Wasser erwärmt wurde, um dieses Salz in Lösung zu bringen, beziehungsweise zu erhalten. Dabei ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Kohlensäure sich abspaltet und das neutrale Salz entsteht. Weitere Versuche zeigten, dass sich die beschriebenen Lösungen von doppeltkohlensaurem Natrium und pikrinsaurem Salze beim Kochen ebenso verhalten wie die des neutralen Karbonats, indem mit den Wasserdämpfen zugleich Kohlensäure entweicht. Wie gross der Unterschied zwischen den beschriebenen beiden Salzen ist, zeigt sich — ich mache darauf besonders aufmerksam — darin, dass ich, wie oben erwähnt, »wasserfreies« Natriumkarbonat neben Natriumbikarbonat angewandt habe. Diese beiden Salze unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Kohlensäure.

Fügt man zu der oben beschriebenen 10 prozentigen Natriumbikarbonatlösung, nachdem dieselbe sich bereits getrübt hat, nachträglich neutrales kohlensaures Natrium in Lösung oder als festes Salz hinzu und schüttelt durch, so erhält man die beschriebene starke Abscheidung der seideglänzenden, nadelförmigen Kristalle von pikrinsaurem Natrium. Ohne allen Zweifel eignet sich daher das Verhalten des Natriumbikarbonats zu pikrinsaurem Natrium zur Auffindung des ersteren Salzes in Lösungen, welche sowohl Karbonat als Bikarbonat enthalten, und zwar auch für den Fall, dass letztere Verbindung in fünf- bis zehnfacher Menge gegenüber der des Natriumkarbonates vorhanden ist.

Selbstredend gilt dieses nur für die Karbonate des Natriums, nicht aber für die anderer Alkalimetalle. Wie sich das dem Natrium sehr ähnliche und aus seinen Salzen durch pikrinsaures Natrium ebenfalls nicht fällbare Lithium als kohlensaures Salz verhält bei Gegenwart von Pikratlösungen, beabsichtige ich später zu untersuchen.

An dieser Stelle mögen nur noch einige Versuche Platz finden, welche mit kristallwasserhaltigen Natriumsalzen angestellt wurden. Die Gründe hierfür sind bereits oben so ausführlich dargelegt worden, dass ich sogleich mit den einzelnen Versuchen beginnen kann.

Ein sehr kristallwasserhaltiges Salz ist bekanntlich das phosphorsaure Natrium und das Natriumsulfat. Ersteres enthält im wasserhaltigen Zustande 12 Moleküle H_2O, letzteres 10 Moleküle. Sie bilden also für den Zweck, der hier verfolgt wird, sehr geeignete Natriumsalze. Wie oben begann ich zunächst mit 1 prozentigen Natriumphosphatlösungen ($Na_3PO_4 + 12$ aq.), denen ich die kalt gesättigte Natriumpikratlösung tropfenweise hinzufügte. Es erfolgte weder sofort noch nach Verlauf von mehreren Stunden irgend eine Fällung oder Trübung. Das nämliche war der Fall bei 2 prozentigen Natriumphosphatlösungen, ebenso bei 3- und 5 prozentigen; selbst als 10 prozentige Flüssigkeiten mit einem Überschuss von pikrinsaurem Natrium behandelt wurden, war das Resultat ein gleich negatives. Eben so wenig konnte ein positiver Erfolg erzielt werden durch umgekehrte Handhabung der Reaktionsflüssigkeiten. Fügte man den Flüssigkeiten nach stundenlangem Stehen Natriumkarbonat in fester oder flüssiger Form hinzu, so trat die bekannte Ausscheidung von pikrinsaurem Natrium entsprechend der Stärke des Natriumkarbonats ein. Die Reaktion zwischen den letztgenannten beiden Salzen ist demgemäfs ebenfalls geeignet, eine Unterscheidung zwischen phosphorsaurem Natrium neben kohlensaurem,

wenn sich beide Salze in einer und derselben Lösung befinden, zuzulassen, beziehungsweise den direkten Nachweis des kohlensauren Natriums zu ermöglichen.

Das zweite Salz — Natriumsulfat — wandte ich im wasserfreien Zustande an, und zwar wie das vorhergehende in Lösungen mit 1 bis 10 Prozent Na_2SO_4. Auch bei dieser Verbindung blieb das Resultat stets ein negatives, einerlei, ob man die Natriumsulfatlösung zu derjenigen des pikrinsauren Natriums brachte, oder umgekehrt verfuhr. Einige Versuche mit dem wasserhaltigen, kristallisierten Sulfat hatten ebenfalls keinen Einfluss auf die Ausscheidung des pikrinsauren Natriums. Dagegen liess sich in allen diesen Sulfatlösungen beim Zusatz von kohlensaurem Natrium eine Ausscheidung des genannten Salzes (pikrinsaures Natrium) beobachten. Man wird kaum fehl gehen, wenn man annimmt, dass das Gleiche auch bei gemischten Salzen von Natrium und Natriumkarbonat eintritt, zumal dieser Fall sogar für das Bikarbonat nachgewiesen ist.

Nach den bisherigen Ergebnissen muss man zu der Ansicht gelangen, dass dem neutralen kohlensauren Natrium eine spezifische Eigenschaft innewohne, das Natriumpikrat aus seinen Lösungen auszufällen. Ganz besonders muss dieser Ansicht Raum gegeben werden, wenn man das Verhalten nicht nur des Natriumbikarbonats berücksichtigt, sondern auch das des Natronhydrats in Betracht zieht. Letztere Verbindung ist nämlich eben so wenig als das doppeltkohlensaure Natrium imstande, eine Ausscheidung von pikrinsaurem Natrium zu veranlassen. Aufmerksam machen möchte ich übrigens bei dieser Gelegenheit auf eine Eigentümlichkeit des pikrinsauren Natriums. Dieselbe besteht darin, dass eine verhältnismäſsig geringe Menge des genannten Salzes beim Erhitzen mit einer relativ grossen Menge von Wasser beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt. Besonders lässt sich dieser Vorgang beim Neutralisieren einer geringen Menge von Pikrinsäure mit Natronlauge beobachten. Man hat den Eindruck, als ob das Wasser, wenigstens teilweise, chemisch gebunden werde.

Zum Schlusse fasse ich die Beobachtungen, welche gemacht wurden, der Übersicht wegen in folgende Sätze zusammen: 1. Von den Natriumsalzen besitzt allein das neutrale kohlensaure Natrium die Eigenschaft, pikrinsaures Natrium aus seinen Lösungen auszuscheiden. 2. Diese Ausscheidung erfolgt sowohl, wenn eine Lösung von Natriumkarbonat zu einer solchen von Natriumpikrat hinzugefügt wird, als auch um-

gekehrt. 3. Selbst ganz verdünnte Lösungen, wie 1 prozentige, werden noch getrübt, während 10 prozentige Natriumpikratlösungen gallertartig erstarren. 4. Die Ausscheidungen des Natriumpikrats durch Natriumkarbonat erfolgen stets allmählich und auch in Lösungen, welche andere Natriumsalze enthalten. Nachgewiesen wurde letzteres an Lösungen des Natriumphosphats ($Na_3PO_4 + 12$ aq.) und Natriumsulfats ($Na_2SO_4 + 10$ aq.) sowie an Natriumbikarbonat und Natronhydrat. 5. Das Verhalten des Natriumkarbonats gegen pikrinsaures Natrium erscheint daher geeignet zum Nachweis des ersteren Salzes in Lösungen, welche ausserdem noch andere Natriumsalze enthalten. Zugleich dürfte die Reaktion als Identitäts-Reaktion für die Anwesenheit von pikrinsaurem Natrium verwendbar sein.

Über die Einwirkung des Natriumnitroprussids auf Alkalien, Karbonate, Bikarbonate und Ammoniak.

(Neue Reaktionen zum Nachweis von kohlensauren Salzen und Ammoniak gleichzeitig neben Ätzalkalien.)

Von

C. Reichard.

Die von mir in Band **43** dieser Zeitschrift, Seite 222 ff. veröffentlichte Abhandlung, welche die Empfindlichkeit der Natriumnitroprussid-Reaktion gegenüber Schwefelwasserstoff und Sulfiden behandelte, gibt mir den Anlass, eine bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtung einer spezielleren Untersuchung zu unterziehen. Ich habe nämlich bemerkt, dass eine auch nur wenige Tropfen Natronlauge enthaltende Flüssigkeit (H_2O) bei dem Zusatz eines Tropfens einer 20 prozentigen Lösung von Natriumnitroprussid zwar nicht sofort, aber nach wenigen Augenblicken gelblich gefärbt wird. Diese Gelbfärbung nimmt, ohne dass die Flüssigkeit erwärmt wird, immer mehr und mehr an Intensität zu, und je nach dem Laugengehalt erhält man die verschiedensten Nuancen der erwähnten Farbe. Wird derselbe Versuch mit Kalilauge wiederholt, so zeigt sich genau dieselbe Erscheinung. Wendet man dagegen ganz verdünntes Ammoniak an, welches etwa der Alkalilauge äquivalent ist, so entsteht die Gelbfärbung nicht oder doch nur in so schwachem Mafse, dass man zu ihrer Wahrnehmung von oben her durch das Reagensröhrchen hindurchsehen muss, um dieselbe überhaupt wahr-

zunehmen. Wendet man anstatt der Natronlauge das saure kohlensaure Salz ($NaHCO_3$) in mittlerer Konzentration an, so bleibt auch bei stunden- und tagelangem Stehen die Gelbfärbung völlig aus. Offenbar ist dieses durch die Anwesenheit der Kohlensäure verursacht, da auch andere Säuren, zu der gelben Natronlösung hinzugefügt, sobald die letztere neutralisiert ist, die gelbe Färbung vernichten. Das nitroprussidsaure Natrium verhält sich also in dieser Hinsicht ganz analog dem Lackmus oder dem Phenolphtaleïn. Der Unterschied besteht lediglich in der Verschiedenheit der eintretenden Färbung. Wird eine der Lösung des doppeltkohlensauren Natriums entsprechende Lösung des Kaliumbikarbonats mit einem Tropfen des 20 prozentigen Nitroprussids versetzt, so bleibt dieselbe gleichfalls völlig klar; es entwickelt sich auch bei längerem Stehen nicht die geringste Spur einer gelblichen Färbung. Auch ganz konzentrierte Lösungen dieses Salzes verändern sich nicht; ja es scheint gerade, als ob konzentrierte Lösungen die Gelbfärbung erst recht verhindern. Beim Kochen beider Bikarbonatlösungen entwickelt sich nur Kohlensäure, während die Flüssigkeiten selbst klar bleiben. Eine starke Lösung des neutralen kohlensauren Natriums wird wie die des Bikarbonats durch einen Tropfen der Natriumnitroprussidlösung nicht verändert. Bei 10 *cc* Flüssigkeit hat ein Zusatz von 3 Tropfen der 20 prozentigen Prussidlösung nur den Färbungseffekt wie eine wässerige Flüssigkeit, der man 3 Tropfen des genannten Reagens zugesetzt hat. Das neutrale Kaliumkarbonat verhält sich gegen das Natriumnitroprussid gleich dem Natriumsalze völlig negativ. Auffallend ist es dagegen, dass sich eine kalihydrathaltige, durch Natriumnitroprussidlösung gelb gefärbte Flüssigkeit beim Zusatz von überschüssigem primärem kohlensaurem Kalium ($KHCO_3$) nicht, wie sich erwarten liesse, entfärbt, da doch auf jeden Fall neutrales Kaliumkarbonat entsteht und dieses sich gegen das Natriumnitroprussid passiv verhält. Das Natronhydrat entfärbt sich auf Zusatz von überschüssigem primärem Karbonat langsam. Doch bleibt immerhin eine schwach gelbliche Färbung der nunmehr das Salz Na_2CO_3 enthaltenden Flüssigkeit zurück. Die Kohlensäure ist eben eine sehr schwache Säure im Vergleich mit anderen Säuren. Bei sehr grossem Überschuss von doppeltkohlensaurem Kalium gelingt es schliesslich indessen, auch die Gelbfärbung der ursprünglichen, kalihydrathaltigen auf ein Minimum zu reduzieren.

Eine in hohem Grade bemerkenswerte Erscheinung ist die folgende. Werden zu einer starken Natriumkarbonatlösung [(Na_2CO_3!) (etwa 10 *cc*)]

einige Tropfen konzentrierter Natronlauge hinzugefügt und der gleiche Versuch mit Ausschluss des Natriumkarbonats wiederholt und gibt man dann zu beiden Flüssigkeiten je 1 Tropfen der 20 prozentigen Natriumnitroprussidlösung, so bleibt die karbonathaltige gänzlich unverändert, während die zweite Lösung die bekannte gelbe Färbung annimmt. Fügt man umgekehrt auch der gelb gewordenen, Lauge enthaltenden zweiten Flüssigkeit nachträglich Natriumkarbonat gepulvert hinzu und bringt es durch Umschütteln in Lösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit eine Abnahme der Farbe, die schliesslich einem vollkommenen Farbloswerden Platz macht. Fügt man aber, nachdem die Flüssigkeit sich entfärbt hat, derselben einen relativen Überschuss von starker Natronlauge hinzu, so erscheint, auch ohne nochmaliges Hinzufügen eines Tropfens Natriumnitroprussidlösung, sogleich die gelbe Farbe wieder. Die Intensität der Färbung hängt natürlich von der Menge des Nitroprussidnatriums ab. Diese letztere beträgt für 1 Tropfen einer 20 prozentigen Lösung etwa: 0,01 *g*. Eine Zersetzung dieses Salzes scheint, nach allen damit vorgenommenen Reaktionen und der geringen Menge von 0,01 *g* zu urteilen, nicht stattzufinden. Auch der Umstand scheint dieses zu beweisen, dass man willkürlich durch überschüssige Säure, beziehungsweise Lauge, die gelbe Farbe hervorrufen oder verschwinden lassen kann.

Von höchstem Interesse ist das Verhalten eines Alkalis gegen ein anderes, die Reaktion des Natronhydrats gegen das Natriumkarbonat. Offenbar muss es, wie die oben erwähnten Versuche beweisen, einen Punkt hinsichtlich der Konzentrations- und Mengenverhältnisse der beiden erwähnten Substanzen geben, wo die eine Lösung die Reaktion der anderen (Gelbfärbung durch Nitroprussidwasserstoffsäure!) aufzuheben, gewissermaſsen zu neutralisieren, vermag.

Neutralisiert man eine starke Lösung von Natriumkarbonat, welcher man, wie oben ausgeführt, einige Tropfen konzentrierter Natronlauge und 1 Tropfen des Natriumnitroprussids hinzugefügt hat (farblose Lösung) mit Salzsäure vorsichtig, so kann man beim Neutralitätspunkt keine Gelbfärbung mehr erhalten wie aus Flüssigkeiten ohne Natriumkarbonatzusatz beim Neutralisieren mit Säuren und Hinzufügen von 1 Tropfen Lauge. Dieses Verhalten beweist, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf Natriumnitroprussid keine selbständige Verbindung der beiden Komponenten zustande kommt, denn sonst würde die Natronlauge von der Salzsäure nicht beeinträchtigt werden und an der Neutralisation nicht teilnehmen. Die Gelbfärbung durch Natronlauge und deren Ver-

schwinden beim Neutralisieren mittels Säuren ist also ohne Zweifel auf dieselbe Ursache zurückzuführen wie die Phenolphtaleïnreaktion, mit welcher sie offenbar die grösste Ähnlichkeit zeigt. Allerdings lässt sich damit das Verhalten gegen Karbonate und Bikarbonate nicht in Einklang bringen. Hier, bei einem offenbar alkalisch reagierenden Salze, versagt die theoretisch vorauszusetzende Gelbfärbung. Dadurch wird die Natriumnitroprussid-Reaktion zwar kompliziert, aber um so interessanter, als wohl kaum ein Gegenstück zu diesem Verhalten existiert.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurde auch das Ammoniak in wässeriger Lösung in bezug auf sein Verhalten gegenüber einer 20prozentigen Natriumnitroprussidlösung studiert. Es wurde dabei festgestellt, dass unter gewissen Bedingungen die oben erwähnte Gelbfärbung bei Zusatz eines Tropfens der Natriumnitroprussidlösung eintritt, unter anderen Verhältnissen dagegen nicht. Das Eintreten der Färbung hängt, soweit meine vorläufigen Untersuchungen reichen, in erster und wahrscheinlich alleiniger Linie ab von der grösseren oder geringeren Konzentration der wässerigen Lösung des Ammoniaks. Um einen sicheren Anhaltspunkt für diese Beurteilung zu gewinnen, habe ich vor Anstellung der Versuche auf titrimetrischem Wege zunächst den Ammoniakgehalt der konzentrierten, als Ausgangslösung für die verschiedensten Verdünnungsgrade dienenden Ammoniakflüssigkeit festgestellt. Derselbe betrug 14 % (13,99) NH_3. 1 *cc* dieser Ammoniaklösung, also 0,14 *g* NH_3 enthaltend, lieferte nach einigen Minuten die bekannte Gelbfärbung. Dasselbe war bei Zusatz von je 1 und 2 *cc* Wasser und 1 *cc* des Ammoniaks der Fall; auch war die Zeit des Eintretens der Gelbfärbung ungefähr dieselbe. Interessant ist die folgende Tatsache: Nach etwa 24stündigem Stehen hatte sich bei allen drei Lösungen ein feines kristallinisches Pulver abgesetzt, und die Flüssigkeit Nr. I, welche 1 *cc* der unverdünnten Lösung des Ammoniaks enthielt, liess sich mittels zugesetzten Wassers noch auf etwa 45—50 *cc* Gesamtflüssigkeit verdünnen, ohne dass der gelbliche Ton der Lösung ganz verschwand. Werden aber auch nur 10 *cc* Wasser zu 1 *cc* des Ammoniaks hinzugefügt oder gar nur 5 *cc*, so erhält man im letzteren Falle erst nach mehreren Minuten, im ersteren aber gar keine Gelbfärbung, wenn man zu den so vorbereiteten Flüssigkeiten nachträglich 1 Tropfen 20prozentiger Natriumnitroprussidlösung bringt. Fügt man zu den 10 *cc* Lösung nun aber 2 Tropfen einer 10prozentigen Natronhydratlösung, so tritt nach wenigen Augenblicken schon die Gelbfärbung auf. Somit ist der Beweis erbracht, dass in

Ammoniaklösungen neben Natronhydrat, falls der Gehalt des Ammoniaks sich in gewissen Grenzen bewegt (in diesem Falle etwa 1,5—2 $^0/_0$ Ammoniak) eine sehr geringe Menge Natronhydrat (unter den erwähnten Verhältnissen, da 2 Tropfen = 0,1 *cc* etwa 0,02 *g* $NaOH$ enthalten) nachweisbar ist. Es muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die quantitativen Verhältnisse der interessanten Reaktionen näher festzustellen.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Von

K. K. Järvinen.

Die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmungen durch Wägung des Magnesiumpyrophosphats nach den üblichen Methoden ist besonders bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht befriedigend, wie durch verschiedene Autoren bestätigt worden ist, und dieser Übelstand hat zu immer neuen Modifikationen der Methode Veranlassung gegeben. Der Fehler kann sich, wie bekannt, in gewissen Fällen bis auf 3 $^0/_0$ der ganzen Phosphorsäuremenge belaufen. H. Neubauer[1]) hat gezeigt, wie die Fehler von den verschiedenen Bedingungen bei der Fällung abhängig sind. So fällt zum Beispiel ein Teil der Phosphorsäure bei der Fällung mit Magnesiamixtur als Monomagnesiumammoniumphosphat aus, wenn Ammoniumsalze und Ammoniak im Überschuss und zu wenig Magnesiumsalze zugegen sind. Sind dagegen Magnesiumsalze und Ammoniak im Überschuss, so fällt ein Teil der Phosphorsäure als Trimagnesiumphosphat aus. Normal als Dimagnesiumammoniumphosphat fällt dieselbe bei Magnesiumsalzüberschuss nur, wenn während der Ausfällung niemals Ammoniak im Überschuss vorhanden ist.

Nach meinen Versuchen werden die letzterwähnten Bedingungen erfüllt und genaue Resultate erhalten, wenn man folgendermafsen verfährt:

Man macht die Phosphorsäure enthaltende Lösung schwach ammoniakalisch, so dass dieselbe eben deutlich nach Ammoniak riecht. Lackmoid kann beim Neutralisieren zu Hilfe genommen werden. Bei einer Phosphorsäuremenge von 0,2 *g* auf 100 *cc* schadet ein Überschuss von 2 *cc* 2,5 prozentigen Ammoniaks nicht. Die neutralisierte Lösung lässt man langsam unter Umrühren in ein Glas fliessen, welches eine vollkommen neutrale Mischung von Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid enthält.

---

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 362.

Für je 0,1 *g* P_2O_5 braucht man 10 *cc* einer Mischung von 102 *g* Magnesiumchlorid und 53 *g* Ammoniumchlorid auf 1 Liter, das heisst eine $^n/_1$-Lösung von beiden. Der Niederschlag scheidet sich langsam und grobkristallinisch aus und nimmt das freie Ammoniak der Lösung auf, so dass dieselbe nach der Ausfällung nicht nach Ammoniak riecht. Sollte dies doch der Fall sein, so war die ursprüngliche Lösung zu stark ammoniakalisch, und es ist zu befürchten, dass der Niederschlag Trimagnesiumphosphat enthält. Meine Versuche haben in der Tat gezeigt, dass die Resultate unter solchen Umständen zu hoch ausfallen. Die Ausfällung geschieht dann, indem man im Anfang sehr langsam unter Umrühren schwaches, ungefähr 0,5 prozentiges Ammoniak hinzu gibt, bis die Lösung stark nach Ammoniak riecht, und zuletzt $^1/_3$ des Volumens 10 prozentigen Ammoniaks hinzusetzt. Man lässt nun 2 Stunden stehen und filtriert. Der Niederschlag wird in einem Platintiegel vor dem Gebläse geglüht; wenn er nicht vollkommen weiss ist, wird er mit Salpetersäure behandelt und wiederum geglüht bis zu konstantem Gewicht. Dies erreicht man meiner Erfahrung nach am sichersten, wenn man das Filter trocknet, den Niederschlag in dem Tiegel glüht und das Papier getrennt auf dem Deckel verascht. Dann ist das Gewicht nach einmaligem Glühen konstant. Verbrennt man aber das Filter nass mit dem Niederschlag, so wird derselbe vollkommen schwarz, und es ist dann schwer, denselben auch durch vielmaliges Glühen und Behandeln mit Salpetersäure weiss und das Gewicht konstant zu erhalten; er bleibt im Innern schwarz und hat ein zu hohes Gewicht.

Ich führe hier erst einige Versuche an, welche nach der gewöhnlichen Methode durch Fällung mit Magnesiamixtur in neutraler Lösung ausgeführt wurden. Die Lösungen enthielten verschiedene Mengen von Ammoniumsalzen um die Einwirkung dieser zu erfahren. Eine Diammoniumphosphatlösung, entsprechend 0,3154 *g* $Mg_2P_2O_7$ auf 25 *cc*, und eine Triammoniumphosphatlösung, entsprechend 0,1999 *g* $Mg_2P_2O_7$ auf 10 *cc*. standen zur Verfügung, und für jede Bestimmung wurde die Lösung auf 100 *cc* gebracht.

	$Mg_2P_2O_7$
25 *cc* Diammoniumphosphat gaben	0,3155 *g*
25 « « + 25 *cc* $^n/_1$ Ammoniumchloridlös. (= 1,3 *g*)	0,3127 «
25 « « + 15 « 75 % Ammoniumnitratlös. (= 11 *g*)	0,3094 «
25 « « + 20 « Ammoniumzitrat (nach Märcker) vor dem Fällen neutralisiert . .	0,3068 «
10 « Triammoniumphosphat (ammoniakalisch) . . .	0,1979 «

Wie man sieht, wirken schon kleine Mengen von Ammoniumsalzen auf das Resultat ganz erheblich ein, und die Abweichungen können bis auf 3 % der Phosphorsäuremenge steigen, ungefähr wie es auch H. Neubauer festgestellt hat.

Es folgen hier einige Versuche, welche nach der oben beschriebenen Methode gemacht sind.

	$Mg_2P_2O_7$
25 *cc* Diammoniumphosphat gaben	0,3154 *g*
25 « « + 25 *cc* n/1 Ammoniumchloridlös. (= 1,3 *g*)	0,3150 «
25 « « + 25 « « « + 5 *cc* Ammoniumkarbonat	0,3154 «
25 « « + 40 « Ammoniumchlorid (= 2,1 *g*) . .	0,3154 «
25 « « + 40 « Ammoniumkarbonat + 2 *cc* 2,5 prozentigen Ammoniaks	0,3151 «
25 « « + 25 « Ammoniumkarbonat + 25 *cc* n/1 Ammoniumoxalat	0,3156 «
25 « « + 50 « Ammoniumoxalat	0,3154 «
25 « « + 15 « 75 % Ammoniumnitrat (= 11 *g*)	0,3158 «
25 « « + 25 « 75 « « (= 19 *g*)	0,3158 «
25 « « nach der Molybdänmethode	0,3152 «
10 « « « « « auf 25 *cc* umgerechnet	0,3155 «
10 « « « « « « 25 « «	0,3160 «
10 « Triammoniumphosphat	0,2001 «
10 « « «	0,1999 «
10 « « + 20 « Ammoniumzitrat (neutralisiert) .	0,1999 «
10 « « + 20 « « « « .	0,1996 «
10 « « + 20 « « « « .	0,1997 «
10 « « + 10 « 75 % Ammoniumnitrat (= 7,5 *g*)	0,1998 «
10 « « + 10 « 75 « « «	0,1999 «

Wie man sieht haben die Ammoniumsalze hier keinen Einfluss auf das Resultat.

Wenn die Flüssigkeit nach dem Zusatz der Phosphatlösung nach Ammoniak riecht, werden die Resultate, wie oben gesagt, zu hoch. Als Beleg hierfür seien noch folgende, mit den obengenannten Lösungen ausgeführte Versuche angeführt.

	$Mg_2P_2O_7$
25 *cc* Diammoniumphosphat + 40 *cc* $^n/_1$ Ammoniumchlorid	0,3166 *g*
25 « « + 20 « Ammoniumzitrat .	0,3186 «
10 « Triammoniumphosphat	0,2018 «

Helsingfors, Agrikulturchemisches Laboratorium der Universität.

Eine titrimetrische Zuckerbestimmung.

Von

L. Rosenthaler.

Die auf der Anwendung alkalischer Kupferlösungen beruhenden titrimetrischen Zuckerbestimmungsmethoden sind entweder direkte, wie das Fehling'sche Verfahren und seine von Soxhlet ausgearbeitete Modifikation, bei denen man aus der Menge der zur Oxydation verbrauchten Kupferlösung den Zuckergehalt berechnet, oder indirekte, sei es, dass man das nicht veränderte Kupfer titrimetrisch ermittelt und daraus den Verbrauch an Kupfer berechnet, sei es, dass man die Menge des entstandenen Kupferoxyduls auf titrimetrischem Wege bestimmt und in den bekannten Tabellen die entsprechende Zuckermenge aufsucht.

Die von mir ausgearbeitete, im folgenden zu beschreibende Methode beruht darauf, dass die reduzierenden Zucker bei der Oxydation durch alkalische Kupferlösung in Säuren übergehen, und dass somit bei dieser Reaktion ein Teil des Alkalis der Kupferlösung durch die aus dem Zucker entstandene Säure neutralisiert wird. Titriert man einen Teil der alkalischen Kupferlösung mit Normalsäure einmal für sich und einen gleichen Teil, nachdem die Reduktion durch den Zucker erfolgt ist, so muss offenbar das zweite Mal weniger Säure zur Neutralisation verbraucht werden als das erste Mal, und diese Differenz (sie sei kurz als »Säuredifferenz« bezeichnet) muss zu der Zuckermenge in einem bestimmten, durch Versuche ermittelbaren Verhältnis stehen. Die Versuche ergaben, dass unter den von mir eingehaltenen Bedingungen Dextrose und Lävulose sich gleich verhalten: Aus einem Molekül dieser Zucker entstehen acht Äquivalente Säure, und 1 *cc* Säuredifferenz entspricht 0,0225 *g* wasserfreier Dextrose oder Lävulose.

Die zu diesen Versuchen verwendete alkalische Kupferlösung hat folgende Zusammensetzung:

Kupfersulfat, kristallisiert . . .	17,5 *g*
Glyzerin	75,0 «
Zitronensaures Natron	125,0 «
15-prozentige Natronlauge . . .	100,0 «
Wasser . . . . zu	1 *l*

Diese Lösung enthält nur halb so viel Kupfersulfat als die gewöhnlich verwendete, weil eine Lösung der angegebenen Reagenzien zu 500 *cc* Flüssigkeit so tief blau gefärbt ist, dass ein genaues Ablesen erschwert wird. Sowohl die verdünnte als die konzentrierte Lösung können auch zur qualitativen Prüfung auf reduzierende Zucker Verwendung finden. Sie haben vor den Weinsäure enthaltenden, alkalischen Kupferlösungen den Vorzug, dass sie zu sauer reagierenden Flüssigkeiten hinzugesetzt werden können, ohne dass eine Abscheidung von Kupferoxydul eintritt, wie dies bei der Fehling'schen Lösung der Fall ist.[1])

Die nach obiger Vorschrift bereitete Lösung schied bei der Aufbewahrung, auch wenn die reinsten, im Handel erhaltbaren Präparate von zitronensaurem Natron und Glyzerin verwendet wurden, ein wenig Kupferoxydul ab. Wurden diese Abscheidungen, die jedenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, nach 3—4 Tagen durch Asbest abfiltriert, so trat keine nennenswerte Abscheidung von Kupferoxydul mehr ein. Statt drei- bis viertägigen Stehenlassens kann man auch die Flüssigkeit mehrere Stunden auf dem Dampfbad erhitzen.

Den Titer der alkalischen Kupferlösung stellt man fest, indem man 30—40 *cc* durch einen Gooch-Tiegel abfiltriert, um sie von etwa darin suspendiertem Kupferoxydul zu befreien, mit 150 *cc* Wasser nachwäscht und unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator soviel Normal-Salz- oder Schwefelsäure hinzugibt, dass ein kleiner Überschuss von Säure vorhanden ist. Dann erwärmt man auf freier Flamme, erhält die Flüssigkeit 10 Minuten im Sieden und fügt Normalalkali bis zur Rotfärbung und dann einen Tropfen Normalsäure bis zum Verschwinden dieser Färbung hinzu.

Das Verhältnis von Zucker zur Säuredifferenz wurde folgendermafsen bestimmt:

5 *cc* der etwa 1 prozentigen Lösung, die somit zirka 0,05 *g* Zucker enthielt, wurden mit 20 *cc* Wasser und überschüssiger alkalischer Kupferlösung (30 *cc*) versetzt, erwärmt und 5 Minuten im Sieden gehalten.

[1]) Vergl. Archiv d. Pharm. 1903, S. 589.

Das Kupferoxydul wurde durch den Gooch-Tiegel abfiltriert und mit 150 *cc* Wasser nachgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit einem Überschuss von Normalsäure versetzt und weiter verfahren, wie bei der Titration der Kupferlösung. Dasselbe Verfahren schlägt man bei der Zuckerbestimmung ein. Zuckerlösungen, welche mehr als 1 % Zucker enthalten, werden auf diesen Gehalt verdünnt; von schwächeren Lösungen wendet man so viel an, dass immer etwa 0,05 *g* Zucker zur Bestimmung gelangen. Da 10 *cc* der Lösung ungefähr 0,025 *g* Zucker oxydieren, so ergibt ein Vorversuch, bei dem man zu der siedenden Flüssigkeit so viel alkalische Kupferlösung zusetzt, dass sie in kleinem Überschuss vorhanden ist, einen Anhaltspunkt für den Zuckergehalt. Auch bei der endgültigen Zuckerbestimmung hat man dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit einen kleinen Überschuss der Kupferlösung enthält. Erwähnenswert ist noch, dass man viele Bestimmungen hinter einander machen kann, ohne den Asbest-Belag des Gooch-Tiegels erneuern zu müssen.

Die Resultate der nach dem geschilderten Verfahren ausgeführten Zuckerbestimmungen waren die folgenden:

Angewandt	Säure-differenz *cc*	Gefunden *g*	Berechnet *g*	Gefunden Prozent-gehalt
A. Dextrose.				
1. 5 *cc* 1,17 prozentige Lösung . .	a) 2,6 b) 2,65 c) 2,65	0,0592	0,0585	1,184
2. 5 *cc* 1,068 prozentige Lösung . .	a) 2,3 b) 2,25 c) 2,3	0,0513	0,0534	1,026
3. 5 *cc* 1,257 prozentige Lösung . .	a) 2,8 b) 2,8 c) 2,85 d) 2,8	0,063	0,0629	1,26
4. 10 *cc* 0,58 prozentige Lösung . .	a) 2,4 b) 2,35 c) 2,35 d) 2,4	0,0535	0,058	0,535

Angewandt	Säure-differenz cc	Gefunden g	Berechnet g	Gefunden Prozent-gehalt
B. Lävulose.				
1. 5 cc 1,089 prozentige Lösung .	a) 2,5 b) 2,5 c) 2,4 d) 2,5	0,0558	0,0545	1,116
2. 5 cc 1,035 prozentige Lösung .	a) 2,3 b) 2,3 c) 2,3	0,05175	0,05175	1,035
3. 10 cc 0,476 prozentige Lösung .	a) 2 b) 2,05 c) 2 d) 2,05	0,0454	0,0476	0,454
C. Dextrose und Lävulose.				
1. 5 cc 0,712 prozentige Dextrose-Lösung und 5 cc 0,674 prozentige Lävulose-Lösung	a) 3,05 b) 3,05 c) 3,1 d) 3,05	0,0688	0,0693	0,688
2. 5 cc 0,511 prozentige Dextrose-Lösung und 5 cc 0,476 prozentige Lävulose-Lösung	a) 2,2 b) 2,15 c) 2,2 d) 2,2	0,0492	0,0494	0,492

Darüber, ob das geschilderte Verfahren auch in der Harnanalyse Verwendung finden kann, möchte ich mir kein abschliessendes Urteil erlauben. Die Versuche, die ich in dieser Richtung unternommen habe, ergaben kein befriedigendes Resultat, trotzdem die Harne vor den Versuchen neutralisiert wurden und mit Natronlauge keine Fällungen gaben. Die Schwierigkeiten beruhen hauptsächlich darauf, dass der Harnstoff beim Kochen in alkalischer und saurer Lösung in Kohlensäure und Ammoniak übergeht, und dass letzteres dann einen entsprechenden Teil der Säure neutralisiert.

Strassburg i. E., pharmazeutisches Institut.

Bestimmung der Stickstoffbindung in den Proteïnkörpern.

Von

Thomas L. Osborne und **Isaak F. Harris.**[1])

Die bekannte Hausmann'sche Methode zur Bestimmung und Unterscheidung von Amid-, Monamino- und Diaminostickstoff besteht im wesentlichen in folgendem: Der betreffende Proteïnkörper wird mit starker Salzsäure so lange gekocht, bis er ganz zersetzt ist; dann bestimmt man: 1. den Stickstoff, der aus der Lösung mittels Magnesia als Ammoniak ausgetrieben werden kann; 2. den Stickstoff, der aus der vom Ammon befreiten Flüssigkeit mittels Phosphorwolframsäure gefällt wird; 3. den Stickstoff, der im Filtrate vom Phosphorwolframsäure-Niederschlage übrig bleibt. Auf diesem Wege glaubte Hausmann den Amid-, Monamino- und Diaminostickstoff quantitativ bestimmen zu können. Diese Methode erlitt aber so viele Anfechtungen (sie sind im Original zusammengestellt), dass dieselbe zurückgewiesen wurde. Die Verfasser meinen, dass dies zu Unrecht geschehen sei, indem man zwar durch diese Methode nicht imstande sei, genaue Resultate über die wirklichen Stickstoffmengen in seinen verschiedenen Formen der Bindung zu erhalten, aber dass dieselbe wertvolle, vergleichbare Resultate unter den Bedingungen liefere, unter welchen die Verfasser arbeiteten. Dies geht klar aus einer Prüfung der Bestimmungen hervor, die auf den folgenden Seiten gegeben werden.

Um festzustellen, in welcher Weise Hausmann's Methode am besten ausgeführt werden könne, wurden folgende Versuche unternommen, wobei ein ganz reines Präparat von kristallisiertem Edestin aus Hanfsamen angewandt wurde:

I. 1 *g* der lufttrockenen Edestinkristalle wurde ungefähr sieben Stunden mit 12 prozentiger Salzsäure gekocht und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft, um den Überschuss der Salzsäure zu entfernen; dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Magnesia destilliert und das Ammoniak bestimmt. Die übrig bleibende Lösung wurde nun filtriert, auf ungefähr 100 *cc* konzentriert, 5 *g* Schwefelsäure und nach dem Abkühlen eine Lösung von Phosphorwolframsäure von unbekannter Stärke

---

[1]) Nach einem durch Herrn Direktor Jenkins gefälligst zugesandten Abdruck aus dem Journal of the American Chemical Society Vol. XXV, No. 4 übersetzt und bearbeitet von Dr. V. Griessmayer.

zugesetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand, wenn man das Reagens zu der klaren Lösung über dem Niederschlag hinzufügte. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und mit einer verdünnten Lösung von schwefelsäurehaltiger Phosphorwolframsäure ausgewaschen. Der Stickstoff wurde dann im Niederschlage samt dem Filter bestimmt.

II. 1 *g* desselben Edestinpräparates wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, etwas mehr als ein gleiches Volumen von konzentrierter Säure zugefügt und die Lösung am Rückflusskühler 7 Stunden lang erhitzt. Nachdem man kurze Zeit gekocht hatte, entwich der Überschuss der Salzsäure aus dem Kühler, so dass die Lösung bald nur 20 % der Säure enthielt. Darauf behandelte man die Lösung wie unter I, bestimmte den Stickstoff im Rückstande und filtrierte nach der Destillation des Ammoniaks ab. Die filtrierte Lösung wurde dann auf 100 *cc* konzentriert, 3 *cc* konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt und nach dem Abkühlen auf zirka 20° eine Lösung zugefügt, die 20 *g* Phosphorwolframsäure und 5 *g* Schwefelsäure auf 100 *cc* enthielt, und zwar setzte man 1 bis 2 *cc* auf einmal zu, so lange, als sich in der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit ein unmittelbarer Niederschlag bildete. Zu diesem Zwecke waren 15 *cc* der Phosphorwolframsäure-Lösung erforderlich. Nachdem dieser Niederschlag eine halbe Stunde gestanden hatte, wurde er abfiltriert und weitere 15 *cc* Phosphorwolframsäure zugesetzt. Die Lösung blieb einige Sekunden klar, lieferte aber dann einen zweiten, voluminösen Niederschlag, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus sphärischen Aggregaten von kurzen kristallinischen Platten (zugleich mit einer amorphen Masse) bestand, die in einer voluminösen Gallerte eingebettet waren. Irgend ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem Aussehen dieses Niederschlages und dem des ersteren lag nicht vor. Rührte man den voluminösen Niederschlag, der zuerst nahezu die ganze Flüssigkeit ausfüllte, um, so setzte er sich rasch ab und bildete einen kristallinischen Niederschlag. Nachdem man mehrere Stunden lang hatte stehen lassen, wurde die klare Lösung dekantiert und weitere 35 *cc* der Phosphorwolframsäure-Lösung zugesetzt. Nachdem man über Nacht hatte stehen lassen, hatte sich nur eine Spur von einem Niederschlage ausgeschieden.

Die zuerst gebildeten zwei Niederschläge wurden mit einer Lösung, die 2,5 *g* Phosphorwolframsäure und 5 *g* Schwefelsäure auf 100 *cc* enthielt, ausgewaschen und darin der Stickstoff bestimmt.

III. 1 *g* der Edestinkristalle wurde in derselben Weise wie unter II behandelt, nur mit der Ausnahme, dass man nach Zusatz der

15 *cc* der Phosphorwolframsäure-Lösung vor dem Filtrieren 24 Stunden stehen liess und keine weitere Phosphorwolframsäure mehr zusetzte.

IV. 1 *g* des Edestins wurde wie bei III behandelt, es wurden aber 30 *cc* der Phosphorwolframsäure zugesetzt. Das Filtrat von dem so gebildeten Niederschlage wurde auf 500 *cc* gebracht und der Stickstoff in 100 *cc* davon bestimmt.

V. 1 *g* des Edestins wurde wie unter III behandelt, mit der Ausnahme, dass 60 *cc* der Phosphorwolframsäure zugesetzt wurden.

Die Resultate dieser Bestimmungen in Prozenten des bei 110° getrockneten Edestins waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Phosphorwolframsäurezusatz	? *cc*	15 *cc* + 15 *cc*	15 *cc*	30 *cc*	60 *cc*
Stickstoff als Ammoniak	1,93 %	1,86 %	1,86 %	1,86 %	1,86 %
Basischer Stickstoff	5,68 "	5,05 " } 0,70 " }	5,39 "	5,98 "	6,06 "
Nicht basischer Stickstoff	10,23 "	—	—	10,01 "	—
Stickstoff im Magnesiumniederschlag	—	0,11 "	0,11 "	0,13 "	0,11 "
	17,94 %			17,98 %	

Diese Ziffern zeigen, dass **der Gehalt an gebildetem Ammoniak sehr gleichmäfsig ist**, wenn auch die Stärke der Säure erheblich schwankt, von 12 bis 20 %. Der bei III gefundene Gehalt an basischem Stickstoff zeigt, dass 15 *cc* Phosphorwolframsäure nicht genug sind, ein Resultat, das durch die Zahlen unter II bestätigt wird, wo der Zusatz von weiteren 15 *cc* Phosphorwolframsäure zu dem Filtrate von dem durch die ersten 15 *cc* gelieferten Niederschlage noch einen weiteren Niederschlag mit 0,7 % mehr Stickstoff brachte. Da 60 *cc* der Phosphorwolframsäure in V dasselbe Resultat geben, wie 30 *cc* in IV, so möchte es scheinen, dass die letztere Menge zu einer vollständigen Fällung ausreicht.

Die Summe der verschiedenen Stickstoffformen bleibt erheblich hinter dem Totalstickstoffgehalt des Edestins mit seinen 18,64 % zurück. Dieser Abgang kommt grösstenteils auf Rechnung des nicht basischen Stickstoffs, da es schwer ist, diesen mit Genauigkeit zu bestimmen, weil nur $^1/_5$ der Lösung in Verwendung genommen werden kann, und sich daher alle Fehler, die von einer unvollständigen Oxydierung während

der Digestion mit Schwefelsäure herrühren, mit 5 multiplizieren. Es ist daher besser, diese Bestimmung wegzulassen und den Gehalt an nicht basischem Stickstoff aus der Differenz zu bestimmen.

Es lässt sich demnach die Hausmann'sche Methode unter geeigneten Bedingungen dennoch mit gleichmäfsigen Resultaten verwerten.

Die Verfasser selbst gingen in folgender Weise vor:

Ungefähr 1 *g* des Proteïns wird mit 20 prozentiger Salzsäure gekocht, bis die Lösung nicht länger die Biuretreaktion gibt, regelmäfsig 7 bis 10 Stunden. Dann wird sie auf dem Wasserbade auf 2 bis 3 *cc* eingedampft und die Hauptmenge der freien Salzsäure so entfernt. Die übrig bleibende Lösung wird mit ungefähr 350 *cc* in einen Kolben gebracht und Magnesia, die durch langes Erhitzen von jeder Spur von Ammon befreit worden ist, in geringem, aber entschiedenem Überschuss zugesetzt. Nach dem Abdestillieren und der Bestimmung des Ammoniaks wird die Lösung im Kolben durch stickstofffreies Papier abfiltriert, der so gesammelte Rückstand mit Wasser gründlich ausgewaschen und der Stickstoff darin samt dem Papier nach Kjeldahl's Methode bestimmt. Die filtrierte Lösung wird dann auf 100 *cc* konzentriert, auf 20° abgekühlt, 5 *g* Schwefelsäure und dann 30 *cc* einer Lösung, welche 20 *g* Phosphorwolframsäure und 5 *g* Schwefelsäure auf 100 *cc* enthält, zugesetzt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert und mit einer Lösung ausgewaschen, die 2,5 *g* Phosphorwolframsäure und 5 *g* Schwefelsäure in 100 *cc* enthält. Das Auswaschen geschah in der Weise, dass man den Niederschlag vom Filter in ein Becherglas spritzte und dreimal nach einander auf das Papier zurückbrachte, wobei man jede Portion des Waschwassers vollständig ablaufen liess, bevor das nächste in Anwendung kam. Man erhielt so etwa 200 *cc* Waschwasser.

Der im Niederschlag enthaltene Stickstoff wird dann in der Weise bestimmt, dass man ihn in einen Kolben aus Jenenser Glas bringt, der 600 *cc* fasst, und 7 bis 8 Stunden mit 35 *cc* Schwefelsäure digeriert. Während der Digestion werden drei- bis viermal Kristalle von übermangansaurem Kali zugesetzt. In den wenigen Fällen, wo der Phosphorwolframsäure-Niederschlag gering ist, wird weniger Schwefelsäure angewendet, aber doch genug, um in jedem Falle ein zu heftiges Stossen

zu vermeiden. Der übrig bleibende Stickstoff, der hauptsächlich den Monaminosäuren angehört, wird dadurch gefunden, dass man die Summe des in den vorhergehenden Operationen gefundenen Stickstoffs von dem Totalgehalt des in dem zu prüfenden Proteïn enthaltenen Stickstoffs in Abzug bringt — also aus der Differenz.

Stickstoffbindung bei verschiedenen reinen Proteïnen.

Indem die Verfasser die Furfurolmenge studierten, die von verschiedenen Proteïnsubstanzen geliefert wird, wenn man sie mit 12 prozentiger Salzsäure destilliert, erhielten sie Lösungen mti deren Zersetzungsprodukten, in welchen sie den Gehalt der verschiedenen Gruppen von Stickstoffverbindungen in derselben Weise bestimmten, wie bei Versuch I mit Edestin. Auf den folgenden Seiten werden diese Resultate mit a bezeichnet.

Nach reiflicherem Studium von Hausmann's Verfahren adoptierten sie die soeben beschriebene Methode, deren Resultate mit b bezeichnet werden.

Bei fast allen diesen Proteïnen wurde der Gehalt an nicht basischem Stickstoff direkt bestimmt; da aber in vielen Fällen die Summe des Stickstoffs aus den verschiedenen Gruppen hinter dem Totalgehalte des Präparates an Stickstoff zurückblieb, so geben die Verfasser auf den folgenden Seiten den Stickstoffgehalt aus der Differenz, den sie für richtiger halten wie den aus direkter Bestimmung gefundenen.

Edestin.

Mit dem Namen »Edestin« wurde früher von den Verfassern ein Globulin bezeichnet, welches sie aus Mais, Roggen, Gerste dargestellt und in den Hanfsamen, Rizinusbohnen, Flachssamen, Baumwollsamen, Kürbissamen, Sonnenblumensamen und der Kokosnuss aufgefunden hatten. Eine Prüfung dieser Präparate auf ihren Gehalt an den verschiedenen Stickstoffverbindungen musste wertvolle Aufschlüsse über die Identität dieser »Edestine« liefern. Folgende Resultate wurden erhalten:

Prozentgehalt an Stickstoff in den verschiedenen Gruppen bei den bisher für Edestin gehaltenen Proteïnkörpern.

Quelle			Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff als Ammoniak %	Basischer Stickstoff %	Stickstoff in der Magnesia-Fällung %	Gesamt-stickstoff %
Hanfsamen (Cannabis sativa) . . .		a	11,04	1,93	5,68	—	18,64
		b	10,68	1,86	5,98	0,13	—
		c	10,62	1,86	6,06	0,11	—
Baumwollsamen (Gossypium herbaceum)		a	11,01	1,92	5,71	—	18,64
Kokosnuss (Cocos nucifera) . . .		a	11,05	1,34	6,02	0,07	18,48
		b	10,79	1,38	6,11	0,20	—
Rizinussamen (Ricinus communis) .		a	11,03	1,96	5,64	0,12	18,75
Flachssamen (Linum usitatissimum)	I.	a	11,60	2,06	4,77	0,05	18,48
„ „ „	II.	b	11,64	1,89	4,68	0,27	—
„ „ „	III.	b	11,64	1,97	4,63	0,17	—
„ „ „	IV.	b	10,88	2,04	5,15	0,33	—
„ „ „	V.	b	11,66	2,04	4,56	0,22	—
„ „ „	VI.	b	11,37	2,00	4,86	0,25	—
Kürbissamen (Cucurbita maxima) .	I.	b	11,04	1,36	5,93	0,18	18,51
„ „ „ .	II	b	11,01	1,21	6,04	0,25	—
„ „ „ .	III	b	11,08	1,26	5,94	0,23	—
Sonnenblumensamen (Helianthus annuus)		a	11,46	2,55	4,33	0,24	18,58
„ „ „ „		b	11,55	2,58	4,21	0,24	—
Weizenkorn (Triticum vulgare) . .	I.	b	10,04	1,49	6,66	0,20	18,39
„ „ „ . .	II.	b	9,60	1,35	7,01	0,35	—

Diese Ziffern zeigen, dass die Globuline aus Hanfsamen, Baumwollsamen und Rizinus praktisch dieselbe Stickstoffmenge in jeder Gruppe enthalten, dass die Globuline der Kokosnuss und des Kürbissamens sich sehr nahe stehen, aber um so viel weniger Ammoniakstickstoff enthalten, als die vorher genannten drei Globuline, dass dieselben ohne Zweifel ganz verschiedene Proteïne darstellen; dass die Globuline des Lein- und Sonnenblumensamens viel weniger basischen Stickstoff enthalten, wie die anderen, aber dass das erstere von dem zweiten sich dadurch unterscheidet, dass es um 0,5 % weniger Ammoniakstickstoff liefert. Das Globulin aus dem Weizen ist dadurch charakterisiert, dass es bei weitem die grösste Menge basischen Stick-

stoffs unter allen diesen Globulinen enthält und bei weitem mehr wie alle später zu beschreibenden Proteïne.

Über die dem des Weizens nahe stehenden und offenbar identischen Globuline des Roggens, der Gerste und des Maises wurden keine Versuche durchgeführt.

Es entsteht nun die Frage, welches dieser Proteïne Edestin genannt werden soll!

Jetzt finden wir, dass sich die Globuline des Hanfsamens, des Rizinus- und Baumwollsamens in Bezug auf die Menge der verschiedenen stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte gleichen. Es wird aber später gezeigt werden, dass nur das Globulin aus dem Baumwollsamen eine starke Molischreaktion gibt, während die Globuline aus Rizinus- und Hanfsamen überhaupt keine geben. Wir haben daher nur zwei Globuline mit der möglichen Ausnahme derer des Weizens und des Maises, die noch als gleich betrachtet werden können, nämlich die vom Rizinus- und vom Hanfsamen. Es scheint daher am besten den Namen Edestin für diese letzteren beizubehalten. Ob diese Globuline aber in der Tat gleich sind, ist zweifelhaft, da aus der weiteren Untersuchung hervorgeht, dass nur solche Proteïne als identisch zu betrachten sind, die von Samen stammen, die botanisch eng verknüpft sind, wie das Legumin aus der Erbse, Puffbohne, Linse, Wicke, das Vicilin aus der Erbse, Puffbohne und Linse, das Gliadin aus Weizen und Roggen und das Phaseolin aus der Puffbohne und Adzukibohne.

Legumin.

In den Samen von Erbse, Linse, Puffbohne und Wicke fanden Osborne und Campbell das Globulin Legumin, das sie in allen Samen für identisch hielten. Eine Bestimmung der verschiedenen Stickstoffbindungen in diesen vier Samen lieferte folgende Resultate:

Quelle		Ammon-stickstoff %	Basischer Stickstoff %	Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff im Magnesia-Niederschlag %	Gesamt-stickstoff %
Erbse (Pisum sativum)	b	1,66	5,24	10,74	0,27	17,91
" " "	b	1,72	5,43	10,56	0,20	—
Linse (Ervum Lens)	b	1,69	5,16	11,03	0,11	17,99
Puffbohne (Vicia faba)	b	1,62	4,92	11,34	0,11	17,99
Wicke (Vicia sativa)	b	1,75	5,17	10,90	0,18	18,00

Auf Grund dieser Resultate und auf Grund der Tatsache, dass das Legumin von jedem dieser Samen dieselbe Zusammensetzung und dieselben Reaktionen aufweist, kann an der Identität der verschiedenen Präparate kaum gezweifelt werden.

Phaseolin.

Osborne hat früher gefunden, dass das Hauptproteïn in der Puffbohne Phaseolin ist und Osborne und Campbell fanden dasselbe Globulin in der Adzukibohne. Auch in der Sojabohne fanden sie ein ähnliches Proteïn. Es wurden nun die verschiedenen Präparate auf ihre Stickstoffbindung untersucht.

Prozentgehalt an Stickstoff in den verschiedenen Formen im Phaseolin.

Quelle			Ammon-stickstoff %	Basischer Stickstoff %	Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff im Magnesia-Nieder-schlage %	Gesamt-stickstoff %
Puffbohne (Phaseolus vulgaris) . .	I.	b	1,63	3,65	10,54	0,38	16,20
„ „ „ . .	II.	a	1,74	3,48	—	—	—
		b	1,77	3,85	10,29	0,29	—
„ „ „ . .	III.	b	1,63	3,51	10,74	0,32	—
„ „ „ . .	I.	b	1,72	—	—	—	—
		b	1,69	4,32	9,99	0,20	—
„ „ „ . .	II.	b	1,78	—	—	0,38	—
		b	1,69	4,10	10,15	0,26	—
Adzukibohne (Phaseolus radiatus) .	III.	b	1,75	4,19	9,82	0,44	—
		b	1,77	4,24	10,03	0,16	—
„ „ „ .	IV.	b	1,70	—	—	0,30	—
		b	1,69	4,17	10,16	0,18	—
„ „ „ .	V.	b	1,76	4.11	10,05	0.28	—
		b	1,86	4,13	—	—	—
Sojabohne (Glycine hispida) . . .	X.	b	1,78	3,83	10,22	0,37	—
		b	1,97	4,02	9,99	0,22	—

Wenn auch der Gehalt an basischem Stickstoff bei dem Phaseolin aus der Adzukibohne den der Pferdebohne entschieden übertrifft, so glauben die Verfasser doch, dass bei der sonstigen Übereinstimmung kein genügender Grund vorliegt, verschiedene Substanzen anzunehmen,

Legumelin.

In den meisten Leguminosensamen haben Osborne und seine Mitarbeiter ein Proteïn gefunden, das in äusserst verdünnten Salzlösungen löslich ist, bei 60° koaguliert und in der Art dargestellt wird, dass man die durch Dialyse in Wasser globulinfrei gemachten Lösungen mit Alkohol dialysiert. So scheidet es sich in koagulierter Form aus und kann von den Proteosen und anderen löslichen, verunreinigenden Substanzen durch Waschen mit Wasser befreit werden. Die Menge der verschiedenen Stickstoffformen im Legumelin ergibt sich aus folgender Tabelle, worin die Bezeichnungen der Präparate der ursprünglichen Originalarbeit entsprechen. [1])

C = 53,31 %; H = 6,97 %; N = 16,26 %; S = 1,08 %; O = 22,38 %.

Stickstoffgehalt in den verschiedenen Gruppen im Legumelin.

Quelle		Ammon-stickstoff %	Basischer Stickstoff %	Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff im Magnesia-Niederschlage %	Gesamt-stickstoff %
Erbse (Pisum sativum)	b	1,04	—	—	—	—
„ „ „	b	1,02	3,75	10,87	0,48	16,12
„ „ „	b	1,04	4,05	10,84	0,28	16,21
Linse (Ervum Lens)	b	1,04	3,69	10.88	0,45	16,06
„ „ „	b	1,10	3,38	11,18	0,30	15.96
„ „ „	b	1,11	3,70	10,93	0,51	16,25
Puffbohne (Vicia faba)	b	0,96	3,42	11,10	0.44	15,92
Adzukibohne (Phaseolus radiatus)	b	0,96	3,94	10,89	0,31	16,10
„ „ „	b	1,09	3,74	10,97	0,30	—

Alle diese Präparate zeichnen sich dadurch aus, dass sie weit weniger Ammonstickstoff liefern wie alle anderen geprüften Proteïnkörper, mit Ausnahme des Leukosins, auf das wir gleich kommen werden. Die Resultate stimmen ganz gut und zeigen, dass das Legumelin aus den verschiedenen Samen ein und dieselbe Proteïnsubstanz ist.

[1]) Vergl. Griessmayer: Die Proteïde der Getreidearten etc. Heidelberg 1897, Carl Winter, S. 215, Präparat 5; S 217, Präparat 8, Zeitschrift f. d landw. Versuchswesen in Österreich, I. Jahrg., Heft VI, S. 16 und S. 21; II. Jahrg., Heft II, S. 12; III. Jahrg., Heft I, S, 13,

Leukosin.

In den Samen des Weizens, Roggens und der Gerste findet sich ine kleine Menge einer Proteïnsubstanz, welche die Eigenschaften eines Albumins hat, indem sie in Wasser löslich und bei 52° gerinnbar ist. Die Menge der verschiedenen Stickstoffformen aus dem Leukosin war folgende:

Quelle		Ammon-stickstoff %	Basischer Stickstoff %	Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff im Magnesia-Niederschlage %	Gesamt-stickstoff %
Weizen (Triticum vulgare)	I.	1,18	3,58	11,76	0,41	16,93
" " "	II.	1,15	3,45	11,75	0,58	—
" " "	III.	1,16	3,48	11,99	0,30	—

Diese Resultate sind denjenigen ähnlich, die mit dem Legumelin erhalten wurden, mit welchem Proteïn das Leukosin in der Zusammensetzung, den Reaktionen und der Gerinnungstemperatur sehr nahe übereinstimmt. Das Leukosin hat den geringsten Gehalt an basischem Stickstoff von allen geprüften Proteïnsubstanzen, mit Ausnahme des Glutenins und der alkohollöslichen Proteïne.

Vicilin.

In den Samen der Erbse, Linse und Puffbohne ist mit dem Legumin eine erhebliche Menge eines Globulins verbunden, das sich durch einen äusserst geringen Schwefelgehalt auszeichnet.[1])

Die Stickstoffmenge in den verschiedenen Gruppen war folgende:

Stickstoffgehalt in den verschiedenen Gruppen des Vicilins.

Quelle		Ammon-stickstoff %	Basischer Stickstoff %	Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff im Magnesia-Niederschlage %	Gesamt-stickstoff %
Puffbohne (Vicia faba)	b	1,93	4,53	10,35	0,23	17,04
Linse (Ervum Lens)	b	1,75	4,59	10,77	0,13	17,24
Erbse (Pisum sativum)	b	1,67	5,12	10,00	0,26	17,05

[1]) Zeitschrift f. d. landw. Versuchwesen in Österreich, III, 1, S. 11: C = 52,29; H = 7,03; N = 17,43; S = 0,17; O = 23,08.

Wenn auch diese Resultate nicht so gut übereinstimmen wie viele andere, so glauben die Verfasser doch, dass diese Präparate aus verschiedenen Samen identisch sind.

Conglutin.

In der blauen und gelben Lupine fanden Osborne und Campbell ein Globulin in grosser Menge, das durch fraktionierte Fällung in zwei Teilen von verschiedener Zusammensetzung abgeschieden werden konnte, wovon die eine schwefelreicher war wie die andere. Bei der Behandlung nach Hausmann's Methode erhielt man folgende Resultate:

Stickstoffgehalt in den verschiedenen Gruppen im Conglutin.

Quelle		Ammon-stickstoff %	Basischer Stickstoff %	Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff im Magnesia-Niederschlage %	Gesamt-stickstoff %
Blaue Lupine (Lupinus angustifolius)	a	2,12	5,52	10,21	0,09	17,94
„ „ „ „ „	a	2,18	5,25	10,36	0,05	17,84
Gelbe Lupine (Lupinus luteus) . .	b	2,14	4,90	10,65	0,24	17,93
„ „ „ „ . .	b	2,00	5,06	10,65	0,22	—
„ „ „ „ . .	b	2,22	5,24	10,10	0,24	17,80
„ „ „ „ . .	b	2,04	5,20	10,27	0,27	17,78
„ „ „ „ . .	b	2,68	5,20	10,30	0,03	18,21
„ „ „ „ . .	b	2,61	5,06	10,29	0,25	—

Zwischen dem Conglutin der blauen Lupine und dem weniger löslichen Globulin der gelben Lupine findet sich bezüglich des Stickstoffgehaltes in den verschiedenen Gruppen kein Unterschied. Das löslichere Globulin der gelben Lupine, das auch mehr Schwefel enthält, liefert entschieden mehr Ammoniak wie die anderen Präparate. Ob dieser Überschuss an Ammon und Schwefel von einer Nichtproteïnsubstanz herrührt, die mit dem Conglutin verbunden wäre, steht dahin.

Corylin.

In der Haselnuss ist ein Globulin, das die Verfasser Corylin genannt haben und das seiner Zusammensetzung nach mit den Globulinen aus der englischen Walnuss, der amerikanischen schwarzen Walnuss und der Butternuss so genau übereinstimmt, dass die Verfasser auch für

letztere drei Globuline den Namen Corylin vorschlagen mussten. Man vergleiche:

	Juglans regia Englische Walnuss %	Juglans nigra Amerikanische Schwarznuss %	Juglans cinerea Butternuss %	Corylus Haselnuss %
Kohlenstoff . . .	50,80	51,07	50,88	50,72
Wasserstoff . .	6,84	6,86	6,84	6,86
Stickstoff . . .	18,96	18,96	18,62	19,02
Schwefel . . .	0,80	0,77	0,80	0,83
Sauerstoff . . .	22,51	22,33	22,86	22,57

Indem man nun diese sämtlichen Globuline nach **Hausmann** behandelt, erhält man folgende Werte:

	Ammon-stickstoff %	Basischer Stickstoff %	Nicht-basischer Stickstoff %	Stickstoff im Magnesia-Nieder-schlage %
Juglans regia . .	1,84	6,08	10,93	0,11
„ nigra . .	1,80	5,77	11,14	0,25
„ cinerea .	1,83	5,77	10,87	0,14
Corylus	2,20	5,75	10,70	0,16

Die einzige positive Differenz in den Präparaten aus diesen vier Samen besteht in der grösseren Menge Ammonstickstoff, welche das Globulin aus der Haselnuss liefert. Dieser Unterschied ist aber so gross, dass das Corylin offenbar in der Struktur von den andern drei Globulinen verschieden ist, wie ja auch die Juglandeae von den Cupuliferen sich unterscheiden. Es muss daher den drei Globulinen der ersteren Familie ein anderer Name erteilt werden, als welchen die Verfasser »Juglansin« vorschlagen.

Kossel und Kutscher haben eine sehr wertvolle Methode ersonnen, um die Basen in den Zersetzungsprodukten der Proteïne direkt zu bestimmen, nur ihre Bestimmung des Ammonstickstoffs bleibt hinter

der Wirklichkeit zurück, weil ein Teil des Ammons mit dem Humus gefällt wird. Addiert man die nach Kossel und Kutscher bestimmten Basen (Lysin, Histidin, Arginin) zusammen, so erhält man die gesamte Basizität, welche höher ausfällt wie diejenige, die man nach der ursprünglichen und unmodifizierten Methode Hausmann's bekommt. Der Grund dieser Differenz liegt darin, dass bei der Fällung der Basen mit Phosphorwolframsäure nach Hausmann ein Teil des Arginins in Lösung bleibt, und daher die Resultate zu gering ausfallen. Nun hat Gulewitsch gezeigt, dass aus einer Basenlösung von 100 *cc* 7 *mg* nicht gefällt werden. Ein solcher Argininigehalt entspricht aber 2,2 *mg* Stickstoff. Setzt man diesen zu dem in der Phosphorwolframsäurefällung gefundenen hinzu, so erhält man eine mit den Resultaten Kossel's übereinstimmende Quantität. Mittels dieser Korrektur wurde die Methode Hausmann's modifiziert und es wurden hierdurch sehr gut stimmende Werte gefunden. Für rein vergleichende Bestimmungen ist die Methode Kossel's und Kutscher's zu umständlich und zu zeitraubend.

Prozentgehalt an basischem Stickstoff in mehreren Proteïnen.

Zeïn . .	0,80	nach	Kossel und Kutscher's	Methode
« . .	0,71	«	Hausmann's modifizierter	«
Gliadin .	1,24	«	Kossel und Kutscher's	«
« .	1,20	«	Hausmann's modifizierter	«
Glutenin	2,14	«	Kossel und Kutscher's	«
«	2,27	«	Hausmann's modifizierter	«
Kaseïn .	3,37	«	Kossel und Kutscher's	«
« .	3,71	«	Hausmann's modifizierter	«

Diese Resultate zeigen, dass Hausmann's Methode, wie die Verfasser sie anwenden, einen ganz richtigen Maſsstab für die wirklichen Mengen des den Diaminosäuren angehörigen Stickstoffs abgeben.

Anwendung von Molisch's Reaktion auf vegetabilische Proteïne.

Von

Thomas L. Osborne und **Isaak F. Harris.**[1])

Die Gegenwart einer Kohlenhydratgruppe im Proteïnmolekül wird allgemein angenommen, weil man der Meinung ist, dass alle Proteïne, mit Ausnahme des Kaseïns, die Reaktion von Molisch geben. Es ist dies eine Furfurolreaktion von grosser Empfindlichkeit, und sie wird von den geringsten Mengen aller Kohlenhydrate geliefert, wenn man sie mit starker Schwefelsäure zersetzt, selbst wenn sie, wie die Hexosen, nur eine geringe Furfurolmenge liefern. Da die Reaktion von Molisch bisher nur auf wenige vegetabilische Proteïne angewendet worden ist, so haben die Verfasser eine ganze Reihe davon darauf untersucht, um zu sehen, ob sie auch alle, wie die animalischen Proteïne, diese Reaktion geben.

Behufs quantitativer Bestimmung wurden diese Proteïne mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 erhitzt, das Destillat gesammelt und auf dem gewöhnlichen Wege mit Phlorogluzin gefällt.

Auch die Probe mit Anilinazetat wurde auf das Destillat in Anwendung gebracht, um die geringsten Spuren von Furfurol zu entdecken, die es enthalten möchte.

Die Resultate dieser Versuche werden in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher die Proteïne, so gut es eben ging, nach der Intensität der Molisch'schen Reaktion aneinander gereiht sind.

Alle wurden unter denselben Bedingungen geprüft. Es wurden nämlich 10 *mg* Proteïn in 1 *cc* Wasser suspendiert, 2 Tropfen einer 15 prozentigen, alkoholischen Lösung von α-Naphtol und dann 3 *cc* konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt.

Diese Methode liefert nur annähernd vergleichbare Resultate, ist aber genügend, um die relative Intensität der Reaktion im Allgemeinen zu zeigen.

Diejenigen Proteïne, welche keine Molisch'sche Reaktion gaben, wurden noch in grösserer Quantität geprüft, aber mit negativem Erfolge.

Das Resultat dieser Versuche war folgendes:

---

[1]) Nach einem gütigst zugesandten Abdruck aus dem Journal of the American chemical Society 25, Nr. 5. übersetzt und bearb. von Dr. Griessmayer.



Furfurolreaktionen verschiedener Proteïne.

Proteïn	Form	Herkunft	Molisch's-Reaktion	Anilin-azetat	Phloro-gluzin
Avenalin . . .	Kristalle	Hafer	keine	—	—
Edestin . . .	Kristalle	Hanf	keine	keine	keine
Globulin . . .	Kristalle	Rizinus	keine	—	—
Kaseïn . . .	Amorph	Kuhmilch	keine	—	—
Globulin . . .	Kristalle	Leinsamen	Spur	keine	keine
Legumin . .	Sphäroide	Wicke	geringe	keine	—
Legumelin . .	Amorph	Kuherbse	geringe	—	—
Zeïn	Amorph	Mais	geringe	keine	keine
Legumin . .	Sphäroide	Puffbohne	geringe	keine	—
Amandin . . .	Sphäroide	Mandeln	geringe	keine	keine
Globulin . . .	Sphäroide	Sonnenblume	geringe	keine	keine
Glyzinin . . .	Sphäroide	Sojabohne	geringe	keine	keine
Exzelsin . . .	Kristalle	Brasilnuss	geringe	keine	keine
Legumin . . .	Sphäroide	Linse	geringe	keine	keine
Globulin . . .	Sphäroide	Baumwollsamen	mäſsige	keine	keine
Glutenin . . .	Amorph	Weizenmehl	mäſsige	—	—
Hordeïn . . .	Amorph	Gerstenmehl	starke	keine	keine
Ovalbumin . .	Kristalle	Hennenei	starke	leichte Spur	leichte Spur
Gliadin . . .	Amorph	Weizenmehl	starke	keine	keine
Vignin . . .	Sphäroide	Kuherbse	starke	keine	keine
Nukleovitellin .	Amorph	Hennenei	starke	keine	keine
Leukosin . . .	Amorph	Weizenmehl	sehr starke	—	—
Phaseolin . .	Sphäroide	Adzukibohne	sehr starke	keine	keine
Phaseolin . .	Kristalle	Schminkbohne	sehr starke	—	—

Zu beachten ist, dass mehrere dieser Proteïne überhaupt gar keine Reaktion geben und demgemäſs kein Kohlenhydrat enthalten; dass eine grössere Anzahl nur eine schwache Reaktion gab, welche, mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Molisch'schen Reaktion, einer geringen Verunreinigung des Präparates mit etwas Kohlenhydrat beigemessen werden muss; dass der Rest positive Reaktionen gab, sogar stärkere wie das Ovalbumin, von dem schon Pavy nachgewiesen hat, dass es einen erheblichen Gehalt an Kohlenhydrat enthält. Hieraus schliessen wir, dass diese letzteren vielleicht eine Kohlenhydratgruppe enthalten. Keines der Proteïne lieferte beim Sieden mit Salzsäure Furfurol, mit Ausnahme des Ovalbumins, welches eine Spur aufwies, demnach enthält keines von diesen eine messbare Menge von einer Pentose liefernden

Gruppe. Nachdem diese Proben gemacht waren, veröffentlichte Grund die Resultate ähnlicher Versuche, um aus animalischen Proteïnen Furfurol zu erhalten, aber mit demselben negativen Erfolge. Ob also jene Proteïne, die kein Osazon liefern, aber eine starke Molisch'sche Reaktion geben, tatsächlich eine Kohlenhydratgruppe enthalten, kann demnach so nicht bestimmt werden.

Die Molisch'sche Reaktion ist so empfindlich, dass selbst Spuren von Kohlenhydraten eine starke Reaktion geben, zumal wenn diese, wie die Pentosen und die Nukleïnsäuren, bei der Hydrolyse mit Säuren grosse Mengen Furfurol liefern.

Um die Intensität dieser Reaktion mit geringen Kohlenhydratmengen nachzuweisen, wurden folgende Versuche angestellt:

Zellulose: 0,5 *mg* Filtrierpapier gab eine mächtige Reaktion, viel intensiver wie irgend eines der erprobten Proteïne.

Hexose: 0,1 *mg* Dextrose gab eine eben so starke Reaktion wie die in der Tabelle mit »stark« bezeichneten Proteïne.

Pentose: 0,1 *mg* Arabinose gab eine starke Reaktion; noch 0,05 *mg* gab eine entschiedene.

Furfurol: 0,01 *mg* gab ein starkes Rosenrot.

Nukleïnsäure: 0,5 *mg* gaben eine starke Reaktion, während 0,05 *mg* eine ähnliche Reaktion lieferten wie die in der Tabelle mit »gering« bezeichneten. 0,5 *mg* Nukleïnsäure würden einem Phosphorgehalt von 0,5 % entsprechen, 0,05 *mg* einem Gehalte von 0,05 % der bei diesen Versuchen gebrauchten Proteïnmenge, eine Menge, die leicht entdeckt werden könnte.

Aus diesen Versuchen ergibt es sich, dass sehr kleine Mengen von verunreinigenden Substanzen, wie sie leicht in Gesellschaft des Proteïns vorkommen, zumal in Pflanzenextrakten, hinreichen, um eine starke Molisch'sche Reaktion zu liefern.

Ein Schluss von dem Eintritte der Molisch'schen Reaktion auf die Anwesenheit einer Kohlenhydratpruppe im Molekül ist also nicht zulässig, da erst der Nachweis zu liefern ist, dass mehr wie unbedeutende Mengen von Kohlenhydrat anwesend sind.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Eine indirekte Methode zur Bestimmung der Temperatur von Bädern flüssiger Luft bringen U. Behn und F. Kiebitz[1]) in Vorschlag. Mischungen von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff zeigen ein spezifisches Gewicht von 0,791—1,131, während die Temperatur sich nur um 13,3° ändert, nämlich von — 195,7 bis — 182,4°. Die Messung des spezifischen Gewichtes flüssiger Luft gibt daher ein Mittel an die Hand, ihre Temperatur zu bestimmen.

Diese Messung wird nach Vorschlag der Verfasser mit Hilfe von Schwimmern ausgeführt; die verflüssigten Gase, das heisst Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Temperatur, verursachen nur eine geringe Reibung, die Schwimmer sind daher leicht beweglich. Als Material erwies sich das von Schott und Genossen hergestellte Duraxglas als brauchbar. Durch Anschmelzen von Stielen wurden die Schwimmer auf das erforderliche spezifische Gewicht gebracht und durch Knoten in den Stielen von einander unterschieden.

Die Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Temperatur der flüssigen Luft einerseits und dem spezifischen Gewicht andrerseits geben die Verfasser in einer Kurve. Aus dieser ergibt sich, dass sich in frischer, stickstoffreicher Luft das spezifische Gewicht fast proportional der Temperatur — für einen Grad um 0,04 — ändert. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird die Änderung geringer und in einer Flüssigkeit, die aus fast reinem Sauerstoff besteht, scheint sie fast Null geworden zu sein.

Mit Hilfe eines Satzes der Schwimmer ergibt sich auf Grund der Kurve ohne weiteres aus dem spezifischen Gewicht die Zusammensetzung der flüssigen Luft und ihre Temperatur.

Die Methode ist einfach und bequem — auch die Herstellung der Schwimmer ist nicht schwierig — und gibt bei sorgfältiger Ausführung

---

[1]) Annalen d. Physik [4. F.] 12, 421.

auch recht genaue Resultate. In betreff der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Die Farbe der Ionen. Die Absorptionsspektren verdünnter Lösungen hat schon vor längerer Zeit Ostwald[1]) zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Er konnte durch qualitative Prüfung den Beweis erbringen für den von ihm aufgestellten Satz: »Die Spektra der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit dem gleichen farbigen Ion sind identisch«. Ein Ion, das in dem untersuchten Spektralgebiet überhaupt keine Absorption ausübt, bezeichnet er als nicht »farbig«. Eine quantitative Nachprüfung der Versuche an zwei von Ostwald untersuchten Gruppen, den Permanganaten und den Salzen des p-Rosanilins, hat A. Pflüger[2]) vorgenommen; er fand den Ostwald'schen Satz bestätigt. Die Absorption der untersuchten Permanganate war auch bei nur teilweise dissoziierten Lösungen für die untersuchten Spektralbezirke die gleiche.

Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. Umfassende Untersuchungen über das Schwefeldioxyd als Lösungsmittel haben P. Walden und M. Centnerszwer[3]) ausgeführt, und zwar ausgehend von dem Gedanken, dass sich, im Gegensatz zu Wasser und flüssigem Ammoniak, die aus je einem Element von saurem und von basischem Charakter bestehen, bei diesem aus zwei Elementen von saurem Charakter gebildeten Lösungsmittel wesentlich andere Erscheinungen in Bezug auf Lösungsvermögen und auf die Eigenschaften der Lösungen finden würden. Die allgemeinsten Ergebnisse ihrer Untersuchungen fassen sie in 12 Sätzen zusammen, denen ich das Folgende entnehme:

Das reinste Schwefeldioxyd besitzt in flüssigem Zustand eine Leitfähigkeit, welche der des flüssigen Wassers und des flüssigen Ammoniaks nahe steht; dieselbe ist analog einer elektrolytischen Spaltung in $\overset{++}{SO} + \overset{--}{O}$, beziehungsweise in $\overset{++++}{S} + 2\overset{--}{O}$ zuzuschreiben.

Das verflüssigte Schwefeldioxyd ist ein Lösungsmittel für viele (binäre) anorganische Salze und die meisten Salze organischer Basen, sowie für verschiedenartige andere organische Körper; die Auflösung geschieht oft unter auffallender Farbenänderung. Die elektrolytische Dissoziation und

---

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 9, 579 (1892).

2) Annalen d. Physik [4. F.] 12, 430.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 30, 145.

demnach auch die elektrische Leitfähigkeit in Lösungen ist an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft.[1])

Die molekulare Siedepunktserhöhung im flüssigen Schwefeldioxyd ist 15,0. In den Lösungen findet ausser der elektrolytischen Dissoziation auch eine (nicht elektrolytische) Assoziation, und zwar manchmal nur zwischen den Molekülen der gelösten Substanz, manchmal zwischen diesen und dem Lösungsmittel, statt.

Hierdurch erklärt sich die Tatsache, dass die Elektrolyte entgegen der (von den wässrigen Lösungen abgeleiteten) Theorie und Erwartung durchweg zu hohe Molekulargewichte zeigten.

Die im flüssigen Schwefeldioxyd auftretenden Erscheinungen scheinen ein Prototyp für das allgemeine Verhalten der Elektrolyte in (nicht wässerigen) Lösungen zu repräsentieren.

Eine Modifikation des Landsberger'schen Apparates zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung beschreibt C. N. Riiber[2]). Bei Anwendung der von Landsberger[3]) angegebenen Form braucht man eine ziemlich grosse Menge des reinen Lösungsmittels; dadurch, dass Riiber das Lösungsmittel, nachdem die Dämpfe desselben kondensiert sind, wieder in das Siedekölbchen zurückfliessen lässt, beschränkt er den Verbrauch desselben. Bei dem bewirkten Kreislauf übt ausserdem eine Verunreinigung des Lösungsmittels nur einen geringen Einfluss aus; die in dem Siedekölbchen befindliche Flüssigkeit und daher auch die von ihr entwickelten Dämpfe besitzen ja stets dieselbe Zusammensetzung.

---

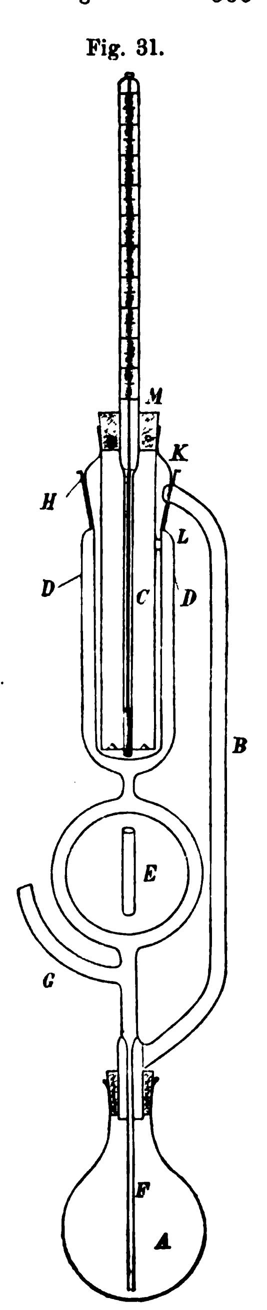
[1]) Die Verfasser studierten im Anschluss daran allgemein für alle Lösungsmittel die Frage, welche Faktoren es sind, die die notwendige und ausreichende Bedingung für das Auftreten der Ionenspaltung und der Leitfähigkeit bilden. Diese Frage findet ihre Beantwortung darin, dass neben der Dielektrizitätskonstanten (Thomson und Nernst), dem Vorhandensein ungesättigter Valenzen im Lösungsmittel (Brühl), der Medialenergie (beziehungsweise ihrer Funktionen, der spezifischen Verdampfungs- und Schmelzwärme) des Lösungsmittels (Brühl) und seinem Assoziationsgrade (Crompton, Dutoit) es die Oberflächenspannung ist — gemessen durch die gehobene Molekülzahl —, welche die Grösse der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels direkt bestimmt. Diese Beziehung findet ihren Ausdruck und ihre Bestätigung sowohl darin, dass beide Grössen, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit, bei der kritischen Temperatur verschwinden, als auch darin, dass von verschiedenen untersuchten Lösungsmitteln diejenigen, welche ein bedeutendes Lösungsvermögen besitzen, durchweg auch grosse Oberflächenspannung aufweisen.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 1060.

[3]) Ebenda **31**, 458; vergl. diese Zeitschrift **42**, 298.

Die Anordnung des Riiber'schen Apparates ist aus der nebenstehenden Abbildung (Figur 31) ersichtlich. In dem Siedekölbchen A von 200 *cc* Inhalt werden etwa 70 *cc* Lösungsmittel — im Notfalle noch etwas weniger — über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Die entwickelten Dämpfe nehmen ihren Weg durch das senkrechte, weite Dampfrohr B in das Gefäss C, in dem sich die Lösung befindet, deren Siedepunkt man bestimmen will. Nachdem sie diese durchströmt haben, gelangen sie in den äusseren Mantel D und weiter in den Kugelkühler E. Durch das Rohr F gelangt das verdichtete Lösungsmittel in das Siedekölbchen zurück. Das seitlich angeschmolzene Rohr G stellt die Verbindung mit der Atmosphäre her; zur Sicherheit befestigt man an demselben einen Schlauch, dessen anderes Ende weit von der Flamme entfernt ist.

Fig. 31.



Das Gefäss C, das durch Schliff H mit dem Mantel D verbunden ist und leicht herausgenommen werden kann, besteht aus zwei in einander geschalteten Röhren. Das äussere Rohr ist oberhalb der Schliffstelle an das innere angeschmolzen; dieses ist oben und unten offen. In dem Schliff des äusseren Rohres befindet sich ein Loch K, das die Verbindung des Dampfrohres B mit dem Zwischenraum der beiden Röhren herstellt. Das Loch L verbindet C mit D. Das Thermometer ist mittels Korkstopfens M in das Gefäss C eingesetzt.[1])

Bei der Versuchsanstellung verfuhr der Verfasser ebenso wie Landsberger; bei Flüssigkeiten jedoch, die eine starke Kondensation zeigen, zum Beispiel Benzol und Chloroform, erhitzte er den Inhalt des Gefässes C zum Sieden, ehe es in den Mantel eingesetzt wurde. Die

[1]) Der Apparat wird von der Firma Max Stuhl, Berlin N W, Philippstrasse 22, geliefert.

Ablesung geschah bei der Bestimmung des Siedepunktes der Lösung nach der Zeit, welche entsprechend dem Versuche mit dem reinen Lösungsmittel für die konstante Einstellung des Thermometers erforderlich war. Zum Schluss werden sämtliche Versuche mitgeteilt, die mit reinen Substanzen von bekannter Molekulargrösse ausgeführt wurden. Wegen der Verschiedenheit in der Zeit der Ablesung wurden meist etwas niedrigere Werte gefunden wie von Landsberger.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Schranz.

Die Anwendung des blauen Molybdänoxyds, Mo_3O_8, zur volumetrischen Analyse empfiehlt A. M. Purgotti[1]). Die blaue Lösung des Oxyds wird durch alle Oxydationsmittel mehr oder weniger rasch entfärbt unter Bildung von Molybdänsäure. Sie ist in Gegenwart von Säuren, unter Luftabschluss, beständig und wird passend in $^1/_{50}$ normaler Stärke folgendermafsen hergestellt:

1,1 *g* molybdänsaures Ammon wird in 30 *cc* Wasser und 5 *cc* Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung fügt man nach und nach 4—5 *g* Zinkstaub, wobei die Lösung eine braune Färbung, von Mo_5O_7, annimmt. Nach dem Filtrieren bringt man auf 200 *cc* und fügt hierzu eine Lösung von 4,2 *g* Molybdat und 2 *cc* Schwefelsäure in 800 Wasser. Die so erhaltene Lösung ist grün gefärbt, beim Kochen wird sie blau. Der Sauerstoffwert der Lösung wird festgestellt durch Titrieren mittels einer $^1/_{100}$ normalen Bichromatlösung. 10 *cc* derselben entsprechen 0,0008 *g* Sauerstoff. Zweckmäfsig lässt man in die siedend heisse, mit Schwefelsäure versetzte Bichromatlösung die Molybdänlösung einfliessen, bis blaue Färbung eingetreten ist.

Die blaue Lösung kann direkt zur Bestimmung von Oxydationsmitteln, zum Beispiel Eisenchlorid, benutzt werden. Für manche Fälle, bei schwächeren Oxydationsmitteln, bedient sich Purgotti eines indirekten Verfahrens. Er lässt das Oxydationsmittel auf 10 *cc* 16 prozentige Chromalaunlösung und 30 *cc* 30 prozentige Kalilauge einwirken. Hierbei tritt

---

[1]) Gaz. chim. ital. **26**, II, 197; durch Chem. Centralblatt [4. F.] **8**, **II**, **925**.

Oxydation zu Chromat ein, welches in bekannter Weise titriert wird. Der Verfasser titriert mit der Lösung Kaliumpermanganat und Ferrisalze, indirekt Blei nach vorhergegangener Überführung in sein Bichromat oder in Superoxyd. Silber wird in Form des Oxyds, Quecksilber als Oxyd oder Oxydul bestimmt, Nickel und Kobalt als Sesquioxyde.

Die Ergebnisse seiner Studien zur relativen Photometrie teilt Stanislav Ružička[1]) mit. In Folge der verschiedenen Mängel, welche die physikalischen Methoden besitzen, wandte sich der Verfasser der Einwirkung des Lichtes auf lichtempfindliches Papier zu. Diese Methode, welche von Bunsen und Roscoe stammt und durch andere Forscher verschiedene Verbesserungen erfuhr, hat neuerdings durch die Versuche von Andersen eine erhöhte Bedeutung erlangt. Durch Sensibilisierung des Bromsilberpapiers mittels Rhodamins B ist es Andersen gelungen, ausser dem Empfindlichkeitsmaximum im Violett, noch ein starkes zweites im Gelben zu erhalten. Durch Vorschaltung eines die blauvioletten Strahlen absorbierenden Filters, einer mit Auramin gefärbten Glasplatte, können nur die leuchtenden Strahlen auf das Papier einwirken. Das Verfahren ist etwas umständlich und hat durch Ružička insofern eine Verbesserung erfahren, als es diesem gelungen ist, ein Papier herzustellen, welches der Filtration nicht bedarf, respektive, welches nur das Maximum im Gelben besitzt. Dieses erreicht Ružička indem er die empfindliche Fläche mit Kollodium oder Zelloïdin überzieht, in welchem vorher Auramin gelöst war.

Zur Bestimmung der relativen Lichtstärken bedarf es auch hier der Aufstellung einer Skala, ich muss bezüglich aller Einzelheiten auf das Original verweisen und hebe hier nur noch hervor, dass der Verfasser an der Möglichkeit festhält, die Lichtstärke irgend eines Raumes genau zu messen, wenn erst ein Papier gefunden würde, dessen Empfindlichkeit genau netzhautadäquat wäre.

Zur Empfindlichkeit der Spektralreaktionen lieferte F. Emich[2]) eine Arbeit, in welcher er ausführt, dass nach Kirchhoff und Bunsen mittels Spektralbeobachtung $^1/_{14} \times 10^{-6}$ *mg* Natrium erkennbar sind. Durch Verringerung der Beobachtungszeit von 1 Sekunde und durch Abblenden der Flamme, vielleicht $\frac{99}{100}$, glaubt der Verfasser

[1]) Archiv f. Hygiene **48**, 232.

[2]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissenschaft in Wien. Mathem. naturw. Klasse **109**, Abtlg. IIa, Mai 1900.



noch sehr viel kleinere Mengen nachweisen zu können, welche ungefähr den Merkaptanmengen gleich gross wären, die durch den Geruchsinn wahrnehmbar sind $\left(\frac{1}{460} \times 10^{-6}\, mg\right)$.

Wasserstoff lässt sich nach dem Verfasser in ausserordentlich kleinen Mengen nachweisen, wenn man Geissler'sche Röhren von etwas mehr als 0,01 *mm* Querschnitt benutzt. Bei einem Druck von 1 *mm* erschien die Wasserstofflinie als ein winziges Sternchen. Eine 0,037 *mm* weite Röhre gab bei allen Drucken bis zum starken Auftreten des grünen Kathodenlichtes ein deutliches Spektrum. Ein ähnliches Rohr mit Knallgas gefüllt ergab bei 1 *mm* Druck ein noch sichtbares rotes Sternchen. Die mittlere nachweisbare Menge Wasserstoff berechnet sich aus den drei Versuchen als zehntausendmal kleiner als die oben angegebene Merkaptanmenge. Ausser dem Wasserstoffspektrum erscheinen auch immer die Spektren der Bestandteile des Glases, insbesondere des Natriums. Bezüglich aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Ein Universal-Spektroskop mit veränderlicher Dispersion beschreibt Hans Heele[1]). Die Vorrichtung gestattet also mit starker und schwacher Zerstreuungskraft zu arbeiten. Hierzu besitzt das Instrument zwei Geradsichtsprismen, welche zusammen eine Zerstreuung von 12° haben und vermöge dieser grossen Zerstreuung die Anwendung für Funkenspektren gestatten.

Zu Absorptionsuntersuchungen wird ein Prismensatz entfernt, die Zerstreuungskraft wird dadurch auf 6° reduziert.

Das Spektroskop wird in der optischen Werkstatt des Verfassers in Berlin O. 27, Grüner Weg 104, hergestellt.

Zu schnellen Vergleichungen in chemischen und Farben-Fabriken empfiehlt dieselbe Firma[2]) ein Vergleichsspektroskop. Dieses Instrument besteht aus einem Spektroskop à vision directe, welches vorn vor seinem Spalt ein mit ihm verbundenes Gehäuse trägt. In diesem sind hart übereinander, aber in entgegengesetzter Richtung gelagert, zwei Reflexionsprismen von grosser Öffnung angebracht, sodass mittels zweier Beleuchtungsspiegel von beiden Seiten Licht in das Spektroskop gelangen kann und zwei Spektren von genau gleicher Dispersion und Helligkeit erzeugt werden. Zwischen Prismengehäuse und den beweglichen Beleuchtungsspiegeln sind die Gefässe für die zu vergleichenden Lösungen angebracht.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **44**, 53.
[2]) Pharm. Centralhalle **44**, 145.



Über Neuerungen an Polarisationsapparaten der Firma Josef und Jan Fric, berichtet wieder A. Stift[1]. Der Verfasser beschreibt ein Halbschatten-Polarimeter mit doppelter Kompensation und eigener Beleuchtungsvorrichtung. Der Analysator ist, wie bei einer älteren Konstruktion[2]), in einen Kasten eingeschlossen. Unter dem Analysator befinden sich zwei Skalentriebe, 1 und 2, von denen der eine zur Polarisation von rechtsdrehenden, der andere zur Polarisation linksdrehender Flüssigkeiten dient. Will man rechtsdrehende Flüssigkeiten polarisieren, so ist mittels des Triebes 2 die an dem Kontrollkeil befindliche Kontrollskala auf Null zu stellen, für linksdrehende Flüssigkeiten gilt das Umgekehrte, das heisst mittels Trieb 1 wird der Normalkeil auf Null gestellt. Für die Ablesung der Skalen werden dieselben Strahlen benutzt, die auch zum Polarisieren dienen, auch ist der Apparat mit einer Vorrichtung versehen, die es vermeidet, dass das aus dem Beobachtungsrohr hervorragende Thermometer beim Ablesen stört. Der Apparat hat sich, wie A. Stift hervorhebt, gut bewährt, nach dem Verfasser wird es jedoch unbequem gefunden, dass die beiden Triebe etwas nahe an einander liegen, durch Berührung mit der Hand kann, beim Arbeiten an Trieb 1 der Trieb 2 leicht verschoben werden. Der Verfasser glaubt, dass dem Übelstand jedoch durch Verlängerung des Triebes 1 leicht abgeholfen werden kann.

Zwei Pyknometer hat Rob. Leimbach[3]) konstruiert. Das eine hiervon besteht aus einem zylindrischen Glasgefäss, in dessen Hals ein Thermometer eingeschliffen ist; ausserdem besitzt das Gefäss oben seitlich einen kapillaren Ansatz mit einer becherförmigen Erweiterung. Unter dieser, im kapillaren Teil, sitzt ein Zweiweghahn. Hat man das Pyknometer mit irgend einer Flüssigkeit bei geöffnetem Hahn gefüllt und setzt nun das Thermometer ein, so tritt ein Überschuss der Flüssigkeit durch die Kapillare in den becherförmigen Teil. Nachdem durch Einsetzen in ein Bad die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird der Hahn abgedreht, wodurch der innere Raum von dem Becher abgeschlossen ist, der abgesperrten Flüssigkeit jedoch ist durch die zweite Bohrung des Hahnes und eine in diesem befindliche Erweiterung die Möglichkeit geboten sich nach dieser Richtung hin auszudehnen. Das an der

---

1) Mitteilung d. chem. techn. Versuchsstation des Centralvereins f. Zuckerrübenindustrie in der österr. ungar. Monarchie **189**, S. 63.

2) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 109.

3) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **66**, 475.

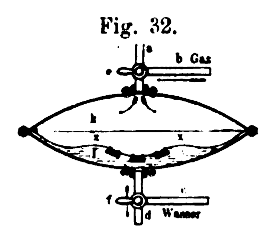
Kapillare sitzende Becherchen wird mit Fliesspapier gut gereinigt und der Apparat dann zur Wägung gebracht.

Der Apparat besitzt eine sehr handliche Form und den Vorteil, dass man ein sehr genau gemessenes Flüssigkeitsvolumen zur Wägung bringen kann.

Das zweite vom Verfasser konstruierte Pyknometer dient zum Abmessen kleiner (2 *cc*) Volumen. Es besteht aus einer auf einem Fuss montierten U-Röhre, unter deren Enden sich je ein Hahn befindet. Die Handhabung dieses Pyknometers geschieht wie folgt: Nach dem Füllen wird der linke Hahn abgeschlossen, der darüber befindliche Raum getrocknet und die Flüssigkeit auf die richtige Temperatur gebracht. Nun schliesst man den zweiten Hahn, öffnet dafür aber, wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit, den ersten Hahn, trocknet den über dem zweiten Hahn befindliche Raum und kann dann wägen.

Die gesetzlich geschützten Pyknometer sind von der Firma Kaehler und Martini zu beziehen.

Fig. 32.



Zur Entnahme von Gasproben aus Heizkanälen empfiehlt W. Sieverts[1]) den aus Fig. 32 ersichtlichen, patentierten Apparat, der von einer biegsamen und beschwerten Membran x in zwei gleichgrosse Kammern, l und k, geteilt wird. Die eine Kammer wird abwechselnd durch die Rohre a und b mit dem Heizkanal und einem Untersuchungsapparat, die andere durch das Rohr c mit einer Wasserleitung verbunden. Beim Einströmen von Wasser hebt sich die Membran, und das in k befindliche Gas kann dem Untersuchungsapparat zugeführt werden. Stellt man die Hähne e und f wieder um, so fliesst Wasser aus d heraus, und neue Gasmengen treten in die Kammer. Das Material, aus welchem die Membran für die heissen Gase hergestellt ist, ist nicht genannt.

Einen Vakuum-Exsikkator mit regulierbarer Glühlicht-Heizung beschreibt A. Skita[2]). Die beiden Glühlampen des Exsikkators sind im oberen Teil des Apparates angebracht. Statt des gewöhnlichen Glases ist Rubinglas verwendet, um die Substanz vor der Einwirkung chemischer Strahlen zu schützen und um auch das grelle Licht der gewöhnlichen Lampen abzublenden. Die Lampen gewähren den Vorteil, dass homo-

[1]) Stahl und Eisen **22**, 333.

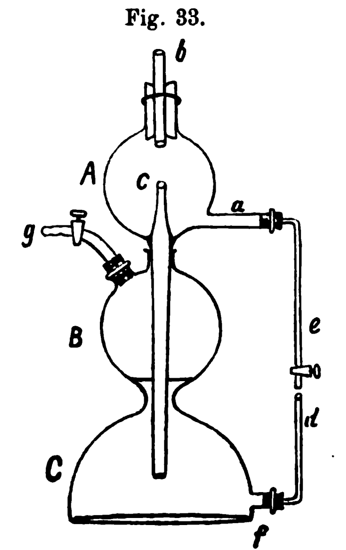
[2]) Chemiker-Zeitung **26**, 898.

genes Licht zur Verwendung kommt, und liefern durch Umwandlung von chemischen Strahlen in Wärmestrahlen eine erhöhte Heizkraft. Zur völlig gleichmäfsigen Erwärmung des Exsikkators ist über den Lampen ein Asbestschirm angebracht, der die Wärmestrahlen nach dem Zentrum reflektiert, auch werden hierdurch die Wandungen des Apparates gegeschützt. Zwischen den Lampen ist ein kleines Thermometer angebracht. Die Vorrichtung dient zum raschen und vollständigen Trocknen von Substanzen, Elektroden etc. und ist auch zum Verdampfen grösserer Flüssigkeitsmengen empfohlen, sie wird von der Firma F. und M. Lautenschläger in Berlin N angefertigt.

Einen Exsikkator mit elektrischer Heizvorrichtung empfiehlt auch W. Scheermesser[1]). Die Form des Apparates ist die eines gewöhnlichen Vakuumexsikkators, durch dessen seitliche Öffnung ein Gummistopfen mit Hahnrohr nebst den Drähten der Stromzuführung eingesetzt sind. Die Drähte sind innen mit einer Heizplatte verbunden, welche auf einem Einsatz ruht. Unter dem letzteren befindet sich ein kleiner Motor und unter diesem eine vertikale Achse, an deren Ende ein Flügelrad befestigt ist. Dieses soll innerhalb des Apparates eine Bewegung der Dämpfe bewirken, so dass diese leichter von dem am Boden liegenden Trockenmittel absorbiert werden können und nicht im oberen Raume stehen bleiben. Der Apparat ist von der Firma Franz Hugershoff-Leipzig zu beziehen.

Eine Modifikation des von F. C. Thiele abgeänderten Kippschen Apparates beschreibt C. Arnold[2]). In Fig. 33 ist die Vorrichtung abgebildet. Um bei ungenügender Aufmerksamkeit ein völliges Entleeren der oberen Kugel (wie dies bei der Hebervorrichtung[3]) der Fall ist) zu vermeiden, ist der Verfasser einem Vorschlage von Thiele gefolgt und hat an der oberen Kugel das Ablaufrohr a angeschmolzen, welches durch das Hahnrohr

Fig. 33.



1) Chemiker-Zeitung **27**, 175.
2) Chemiker-Zeitung **26**, 230.
3) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 758.

mit der unteren Kugel C bei f verbunden ist. Rohr c ist in A eingeschmolzen und reicht nicht zum Boden von C, hierdurch wird ein Überlaufen von A vermieden. Die Salzlösung wird aus dem Apparat entfernt durch Wegnahme des die Röhren e und d verbindenden Schlauchstückchens, d muss nach unten gedreht werden. Das Rohr c ist oben enger gewählt als das Verbindungsrohr des alten Kipp'schen Apparates, da sonst bei Ausserbetriebsetzung des Apparates immer noch zu viel Flüssigkeit auf das abgeschlossene Gas drückt und, zum Beispiel bei Chlorentwicklung, von dem Gas grössere Mengen löst. Der seitliche Tubulus von B ist 5,5—6 *cm* weit, so dass grössere Stücke des festen Bestandteiles Verwendung finden können und leicht eine gelochte Scheibe in B geschoben werden kann. Auf die Scheibe legt der Verfasser eine Schicht grober Bimssteinstücke. Die Kugeln haben einen Inhalt von 3,5—4 *l*. Der Apparat wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig geliefert.

Eine andere Abänderung des Kipp'schen Apparates empfiehlt F. Henz[1]). Dieser benutzt statt des Zweikugelteiles einen solchen, der aus zwei zylindrischen aber in alter Weise verbundenen Teilen besteht. Der obere Teil besitzt zwei Öffnungen; in die eine, die mittlere, ist das Kipp'sche Kugelrohr eingesetzt, in die andere in gleicher Höhe befindliche Tubulatur dagegen ist mittels eines zweifach durchbohrten Stopfens das Gasentbindungsrohr nebst einem Heberrohr eingesetzt. Letzteres erlaubt nicht allein die Entfernung der verbrauchten Säure, sondern gibt auch die Möglichkeit, ein luftfreies Gas binnen kürzester Zeit zu liefern. Um dieses zu bewerkstelligen, werden die beiden unteren Gefässe, nach dem Einfüllen des festen Bestandteiles, mit Wasser gefüllt und in die obere Kugel Säure eingegossen. Während des Eingiessens der Säure öffnet man den Quetschhahn und hebert das Wasser aus dem oberen zylindrischen Teil, der sich langsam mit reinem Gas füllt.

Apparate zur Verzuckerung von Stärkemehl, zur Inversion von Zucker, zur Zerlegung von Fetten etc. unter hoch gespanntem Dampf- oder Gasdruck beschreibt A. Gawalowski[2]). Die Vorrichtungen sind zur gleichzeitigen Behandlung mehrerer Proben geeignet. Der eine Apparat ist ein mit Manometer, Sicherheitsventil und Thermometer aus-

---

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, 386.

[2]) Centralblatt f. Nahrungs- u. Genussmittel **2**, 245; durch Chem. Centralblatt [4. F.] **8**, II, 639.

gerösteter, wohl verschlossener kupferner Kasten, welcher in Verbindung steht mit einem Wasserbehälter zur Erzeugung des erforderlichen Druckes und der Temperatur. Glasscheiben in dem Kasten ermöglichen die Überwachung der Vorgänge im Innenraum.

Eine zweite Vorrichtung desselben Verfassers stellt ein verschlossenes, kupfernes, innen verzinntes Paraffinbad dar, in welchem sich ein innerer Behälter zum Einsetzen von Gefässen befindet. Um den Innenraum des Apparates durch eine auch hier angebrachte Glasscheibe gut übersehen zu können, hat der Verfasser in die Seitenwand einen innen etwas abwärts gebogenen Glasstab eingesetzt, auf dessen äusseren ⊣-förmigen Teil die durch einen Hohlspiegel verstärkte Flamme eines Leuchtbrenners wirkt.

Zur Bestimmung kleiner Kupfermengen bedient sich Gawalowski[1]) folgender Einrichtung. Er benutzt eine kleine auf einer Drahtschlinge ruhende Platinschale. Die Schlinge ist aufwärts und über die Schale gebogen, an ihrem Ende befindet sich in senkrechter Stellung ein Zinkstab, welcher in die Flüssigkeit taucht. Um durch Gasbläschen keinen Substanzverlust zu erleiden, stülpt man einen Trichter über die Schale und führt den Zinkstab durch den Trichter. Der Zinkstab kann auch mittels einer kleinen Klemme gehalten werden, und die Schale kann man auf eine mit der Drahtschlinge verbundene Kupferplatte setzen.

Für Kupferbestimmung bei Zuckeranalysen etc. der Zucker-, Stärke- und Gährungstechnik empfiehlt Max Krause[2]) eine Platinelektrode. Dieselbe ist ein aufgeschnittener Zylinder mit angelötetem Draht zum Einklemmen der Elektrode. Der untere Rand des Zylinders ist ausgeschnitten, so dass drei V-förmige Füsschen entstanden sind. Die kleine Vorrichtung ermöglicht eine bequeme Handhabung, leichte Mischung der Flüssigkeit und dadurch eine gleichmäfsige Verteilung des Niederschlags. Die Elektrode liefert W. C. Heraeus in Hanau.

Als Ersatz für das Wasserbad beschreibt P. Zimmermann[3]) eine Vorrichtung. Dieselbe besteht aus einem in ein Stativ senkrecht eingeklemmten Gasglühlichtzylinder, der oben mit einem Drahtdreieck zur Aufnahme eines Tiegels versehen ist. Die Wärme wird mittels eines wagerecht liegenden Bunsenbrenners mit gebogenem Rohraufsatz in den Cylinder von unten zugeführt. Die Gasausströmungsöffnung des

---

1) Centralblatt f. Nahrungs- u. Genussmittel **2**, 343 Brünn; durch Chem. Centralblatt [4. F.] **8**, 1075.

2) Chemiker-Zeitung **26**, 356.

3) Pharm. Centralhalle **43**, 333.

Brenners wird mit einem Drahtnetz überdeckt, um eventuell eine sehr kleine Flamme herstellen zu können. Da das Abdampfen in einem heissen Luftstrome geschieht, hat man Verluste durch Verspritzen nicht zu befürchten.

Um das Gas von einem Schwefelgehalt zu befreien, empfiehlt Zimmermann dasselbe durch eine genügende Menge verdünnter Ätzlauge zu leiten.

Über analytische Fehlerquellen durch Filtrierpapier berichtet Mansier[1]). Der Verfasser hat die — übrigens bekannte — Tatsache festgestellt, dass Filtrierpapier aus wässerigen Lösungen von Ätzalkalien Alkali aufnimmt und dieses energisch festhält. Bei totaler Immersion ist die Aufnahme weit stärker als bei einer teilweisen, zum Beipiel beim Aufsaugen mittelst des einen Endes eines Streifens von Filtrierpapier. Die Aufnahme erfolgt sehr rasch, und selbst ein wiederholtes Nachwaschen mit heissem Wasser kann die einmal fixierte Base nicht mehr entfernen. Auch Baumwolle hält Alkali energisch fest.

Die Erdalkalien und kohlensauren Alkalien zeigen ein ganz ähnliches Verhalten. Chlornatrium wird nicht fixiert, Chlorcalcium verliert kein Chlor, wohl aber etwas Calcium. Quecksilberchlorid wird sehr leicht aufgenommen, jedoch hiervon weniger Chlor als Quecksilber. Auch Phenol, sowie Alkaloidsalze werden von Filtrierpapier und Baumwolle aufgenommen.

Bezüglich der Verteilung von gelösten chemischen Stoffen auf Filtrierpapier teilt Mansier mit, dass bei Farbstofflösungen, wenn man hiervon einen Tropfen auf Filtrierpapier bringt, eine äussere neutrale, also ungefärbte Zone entsteht. Ähnlich verhalten sich $^{1}/_{10}$ N.-Schwefelsäure, Ätznatronlösungen, Tannin, Eisenoxydulsulfat, essigsaures Bleioxyd und wässerige Lösungen von Karbolsäure. Abnorm verhalten sich, respektive entgegengesetzt, Ferro- und Ferridcyankalium und Jodkalium in verdünnten wässerigen Lösungen. Sehr interessant ist das Verhalten einer Lösung von essigsaurem Blei gegenüber einer Lösung von Jodkalium. Bringt man von jeder Lösung einen Tropfen so auf Filtrierpapier, dass die äusseren Zonen sich berühren, so gewahrt man die Erscheinung, dass die Jodkaliumlösung von der Azetatlösung verdrängt wird, eine Mischung aber nicht stattfindet, ebenso verhalten sich Eisenchlorür und Ferrocyankalium, von welchen das Letztere durch das Erstere ver-

---

1) Revue internationale des falsifications **15**, 115.



drängt wird. Bringt man wässerige Lösungen von Salzmischungen auf Papier, so findet eine raschere Verbreitung desjenigen Salzes statt, welches in geringster Menge vorhanden ist. Mansier empfiehlt die Eigenschaften des Filtrierpapiers in der Analyse zu berücksichtigen, so zum Beispiel können kleine Mengen eines Alkaloids vollkommen aufgenommen werden und entgehen dann der Auffindung. Zu titrierende Lösungen dürfen vorher nicht filtrirt werden und, hat man einen Auszug zu filtrieren, so empfiehlt es sich, den ersten Teil der Filtration zu verwerfen. Die zu benutzenden Filter sollen immer möglichst klein gewählt werden, auch kann man die Eigenschaften des Papiers, Substanzen aufzunehmen, verwenden, um den in ganz minimalen Mengen in einer Lösung enthaltenen Körper auf dem Papier zu fixieren.

Wasserstoffsuperoxyd auf Oxalsäure zu prüfen empfiehlt G. Arth[1]). Nach dem Verfasser sollen einzelne Fabrikanten ihrem Produkte Oxalsäure zusetzen, um bei der Titration mit Kaliumpermanganat einen höheren Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd vorzutäuschen.

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Vaselin und Schwefel wird für das Laboratorium empfohlen.[2]) 100 *g* eines Gemenges von 30 *g* Vaselin und 70 *g* Schwefel entwickeln beim Erhitzen bei vollkommener Ausnutzung 48,18 *l* Schwefelwasserstoff[3]).

Über Reinigung von chemischen Messgeräten berichtet die Normal-Eichungs-Kommission[4]). Nach den betreffenden Mitteilungen ist es unsachgemäfs, bereits geeichte Gefässe mit verdünnter Flusssäure auszspülen, weil hierdurch eine Raumvergrösserung eintritt. Die Reinigung soll nur mit mechanischen Mitteln, wie Seifenlösung, zerkleinertem Fliesspapier, Bürsten und so weiter erfolgen.

Über Methyl- und Äthylalkohol berichtete C. A. Lobry de Bruyn[5]) vor schon etwas längerer Zeit. Der Verfasser hatte bereits in einer früheren Arbeit[6]) gezeigt, dass beide Flüssigkeiten erhebliche Verschiedenheit als Lösungsmittel aufweisen, da dieselben speziell für

---

1) Apotheker-Zeitung 1903, S. 93; durch Pharm Centralhalle **44**, 239.

2) Pharm. Zeitung 1903, S. 78; durch Pharm. Centralhalle **44**, 246.

3) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **11**, 307; **20**, 267; **22**, 77, 554.

4) Mitteil. d. kaiserl. Normal-Eichungs-Kommission 1902, S. 179; durch Pharm. Centralhalle **44**, 101.

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 268.

6) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **11**, 112; Zeitschrift f. physik. Chemie **10**, 782.

analytisches Arbeiten, aber auch für andere Zwecke, von Bedeutung sind, werden in der neueren Arbeit genauere Angaben gemacht.

Gasförmiges Ammoniak löst sich in höherem Mafse in Methylalkohol als in Äthylalkohol. Cyankalium, Jodkalium, Quecksilbercyanid und salzsaures Hydroxylamin lösen sich gleichfalls leichter in Methyl- als in Äthylalkohol. Auch die Löslichkeit des Natriums ist in Methylalkohol grösser, dabei hat methylalkoholisches Natrium den Vorzug, dass sich die Lösung an der Luft nicht bräunt, eine derartige Lösung, respektive methylalkoholisches Natron, wird sich daher zu titrimetrischen Zwecken empfehlen, zum Beispiel zur Titration von freien Fettsäuren in Fetten.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist das Natriumäthylat gegen Luft viel weniger beständig als Methylat. Lässt man äthylalkoholisches Natron auf m-Dinitrobenzol einwirken, so erhält man nur harzartige Produkte, aus diesem Grunde wurde methylalkoholisches Natron empfohlen zur Bereitung von Dinitroazoxybenzol. Diese Reaktion verläuft aber sehr langsam, der Verfasser benutzt daher eine Auflösung von Dinitrobenzol in Äthylalkohol und lässt bei 55° eine sehr konzentrierte wässerige Ätznatronlösung zufliessen. Lässt man diese Mischung stehen, so werden keine harzigen Produkte gebildet, und man erhält ziemlich reines Dinitroazoxybenzol. Zur Reduktion wird sich also äthylalkoholisches Kali empfehlen, zur Einführung von Oxyalkyl durch Substitution in die Nitrogruppen enthaltenden Körper aber dürfte methylalkoholisches Natron vorzuziehen sein.

Auch gegenüber anderen Agenzien verhält sich Methylalkohol weit beständiger als Äthylalkohol, selbst gegen Chlor und Brom. Methylalkoholische Jodlösung hält sich gut während längerer Zeit, äthylalkoholische wird oxydirt. Methylalkohol ist etwas hygroskopischer als Äthylalkohol. Als Lösungsmittel nähert sich der Methylalkohol bald seinem niederen Homologen, dem Wasser, bald dem höheren, dem Äthylalkohol. Aber nicht immer nimmt er eine Zwischenstelle ein; eine Anzahl Körper, welche in Wasser nicht oder wenig löslich sind, lösen sich in Methylalkohol besser als in Äthylalkohol.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Reaktion des Pyramidons beschreibt G. Rodillon[1]). Mit Gummi arabicum gibt das Pyramidon (Dimethylamidoantipyrin) in wässeriger Lösung bei Luftzutritt und bei einer Temperatur, welche 85° nicht übersteigen darf, eine blaue Färbung. Diese schon von Denigès beobachtete und auf die Anwesenheit von Oxydasen im Gummi arabicum zurückgeführte Reaktion wird auch von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffsuperoxyd, Alkalihypochlorit, Kaliumpermanganat etc. hervorgerufen.

0,1 *g* Pyramidon, in 5 *cc* Wasser gelöst und mit 1 Tropfen einer Hypochloritlösung versetzt, liefert sofort eine blaue Färbung. Dieselbe wird auch mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten, die Flüssigkeit ist hierbei aber auf 60—70° zu erwärmen.

Mit Eisenchlorid gibt das Pyramidon eine violette Färbung, ähnlich der, wie sie bei Phenolen erhalten wird.[2])

Der Nachweis von Peroxyden im Äther kann nach A. Jorissen[3]) mittels einer schwefelsauren Vanadinsäurelösung ausgeführt werden.

Das Reagens wird dargestellt, indem man 0,1 *g* pulverisierte Vanadinsäure mit 2 *cc* konzentrierter Schwefelsäure 10—15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann etwas Wasser hinzufügt und den Inhalt der Schale in einen 50 *cc*-Kolben spült, mit Wasser zur Marke auffüllt und wiederholt schüttelt. Man erhält so eine grünlich-blaue Lösung der Vanadinsäure, welche sich lange Zeit unverändert hält.

Zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd schüttelt man in einem Reagensglas 1—2 *cc* dieses Reagens mit 5—10 *cc* des zu untersuchenden Äthers kräftig durch. Je nach dem geringeren oder grösseren Gehalt an Superoxyd zeigt dann das Reagens eine rosa- bis blutrote Farbe.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. **17**, 172; durch The Analyst **28**, 112.
2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 441.
3) Journ. Pharm. Liège **10**; durch Chemiker-Zeitung **27**, R. 128.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Über eine neue Methode der Elementaranalyse berichten Paul Thibault und A. Ch. Vournasos[1]). Nach verschiedenen Versuchen ist es den Verfassern gelungen, einen Apparat von einer allgemeinen Verwendbarkeit zu konstruieren, welcher die verschiedenen Nachteile der gewöhnlichen Methoden vermeidet und der es gestattet, an einem Tag mehrere Verbrennungen auszuführen. Derselbe besteht aus einem vertikalen Stahlrohr von 20 *cm* Länge und 5 *cm* Durchmesser, welches sich an seinem unteren Ende zu einer kleinen Kugel erweitert. Seine Wandstärke beträgt circa 1 *mm*. An seinem oberen Teile, nahe am Ende, ist seitlich ein rechtwinklig gebogenes, mit einem Hahn versehenes Röhrchen angebracht, welches in das Verbrennungsrohr hineinragt, dort längs der Wandung hinabläuft und in der Kugel endet. Das obere Ende des Verbrennungsrohres kann durch eine Stahlplatte und Schraube hermetisch verschlossen werden. Durch diesen Verschluss führt in der Mitte wieder ein rechtwinklig gebogenes Stahlröhrchen von ungefähr 15 *cm* Länge, an welches die Absorptionsapparate angeschlossen werden.

Die Analyse selbst wird dann auf folgende Weise ausgeführt: Das Stahlrohr wird zunächst durch Ausglühen von jeder Spur organischer Substanz befreit und getrocknet; nach dem Erkalten wird die abgewogene Substanz in die Kugel eingeführt, mit ausgeglühtem und wieder erkaltetem gekörntem Kupferoxyd bedeckt, und das Rohr mit diesem möglichst dicht und ganz angefüllt. Man verschliesst hermetisch und verbindet mit den Absorptionsapparaten. Der seitliche Hahn bleibt vorläufig geschlossen.

Man erhitzt mittels einer Gebläseflamme zunächst den oberen Teil des Stahlrohres bis zur lebhaften Rotglut und geht mit einem zweiten Brenner langsam gegen die Substanz vor, bis sich Gasblasen entwickeln. Sobald diese Entwicklung aufhört, öffnet man den seitlichen Hahn und lässt während 15 Minuten einen langsamen Sauerstoffstrom passieren, in welchem man die Verbrennung zu Ende führt. Bei leicht verbrennlichen Körpern dauert die ganze Operation kaum eine Stunde, bei schwerer verbrennlichen nur wenig mehr, und die Resultate sind genauer als die nach andern Methoden erhaltenen.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **27**, 895.

Ein weiterer Vorteil ist, dass das Kupferoxyd in dem Apparate selbst für eine weitere Verbrennung ausgeglüht werden kann, während man einen schnelleren Gasstrom, Luft oder Sauerstoff, hindurchleitet.

Der Verbrennungsapparat eignet sich auch für flüssige wie für gasförmige Körper.

Bei flüchtigen Flüssigkeiten[1]) empfehlen die Verfasser folgende Arbeitsweise: Die zu analysierende Substanz wird in einer Glaskugel abgewogen, welche an beiden Seiten ausgezogen und mit Glashähnen versehen ist. Das eine Ende verbindet man mittels eines Kautschukschlauches mit dem seitlichen Röhrchen des Verbrennungsapparates, während durch das andere Ende ein Strom von heissem Sauerstoff eintreten kann. Die Erhitzung des Sauerstoffs geschieht dadurch, dass man diesen durch eine rotglühende Röhre leitet.

Ist das Kupferoxyd in seiner ganzen Länge zur Glut gebracht, so öffnet man die Hähne, so dass der mit Sauerstoff gemischte Dampf der zu analysierenden Flüssigkeit allmählich mit dem Kupferoxyd in Berührung kommt. Die Verbrennung geht auf diese Weise sehr rasch von statten, und die Resultate sind sehr genau; sie erheischt jedoch Vorsicht, indem der ganze Apparat gut glühend sein muss, und der Sauerstoffstrom nur sehr langsam gehen darf.

Ebenso werden sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten, wie Äther, Benzol, Azeton, Aldehyd, verbrannt, nur ist hierbei die Erhitzung des Sauerstoffs nicht nötig, sondern derselbe wird vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur angewandt.

Von gasförmigen Körpern wird in einem Quecksilbergasometer ein bestimmtes Volum abgemessen, im übrigen wie oben operiert.

Enthält die Substanz Halogene, Schwefel, Phosphor, Arsen, so verwendet man ein Gemisch von 3 Teilen Kupferoxyd und 1 Teil Bleichromat. Bei stickstoffhaltigen Körpern legt man eine reduzierte Kupferspirale von etwa 5 *cm* Länge vor.

Auch für Stickstoffbestimmungen nach Dumas oder nach Will und Varrentrapp ist der Apparat zu verwenden.

Die Überführung des Stickstoffs in Ammoniak geschieht durch Verschmelzen der Substanz mit Soda oder Natronkalk in einem Silbertiegelchen, welches man in das Verbrennungsrohr hineinbringt. Man erhitzt mäfsig, treibt das Ammoniak durch einen Wasserstoffstrom aus und bestimmt es auf azidimetrischem Wege.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 244.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Ölen haben Albert Hesse und Otto Zeitschel[1]) ein Verfahren angegeben, welches darauf beruht, dass man den Ester aus ätherischer Lösung durch Äther-Schwefelsäure ausfällen kann. Man löst das ätherische Öl in der 2—3 fachen Menge trockenen Äthers, kühlt in einer Kältemischung auf mindestens 0° ab und fügt unter stetem Umrühren tropfenweise ein Gemisch von 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure und 5 Volumen Äther zu.

Der Niederschlag wird filtriert und bis zur Geruchlosigkeit mit trockenem Äther ausgewaschen. Man löst den Niederschlag in Wasser, filtriert und titriert unter Benutzung von Phenolphtaleïn mit Halbnormal-Kalilauge die an den Ester gebundene Schwefelsäure, hierauf verseift man mit einem Überschuss von alkoholischer Halbnormal-Kalilauge durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, der Überschuss an Kali wird dann zurücktitriert. Verbraucht man hierbei a *cc* $^n/_2$ Kalilauge zur Verseifung und ist s *g* Substanz angewandt so ergibt sich der Prozentgehalt

$$x = \frac{100 \times a \times 0{,}0755}{s}.$$

Ist der Niederschlag im wesentlichen reiner Anthranilsäuremethylester, so verhält sich die Menge der bei beiden Operationen gebrauchten Kubikzentimeter $^n/_2$ Kalilauge wie 2 : 1. Wird bei der Verseifung weniger Kalilauge gebraucht so war noch eine nicht verseifbare Base (Pyridin) in dem Niederschlag vorhanden. In einer zweiten Abhandlung haben die Verfasser[2]) ihre Methode mit der von Erdmann[3]) angegebenen verglichen und weiterhin eine Kombination beider Methoden angegeben, indem sie auf den durch Ätherschwefelsäure ausgefällten Niederschlag, nachdem er in verdünnter Schwefelsäure gelöst war, die Erdmann-sche Methode angewandt haben.

Das Erdmann'sche Verfahren eignet sich sowohl zum qualitativen Nachweis des Anthranilsäuremethylesters, als auch zur quantitativen Bestimmung, wenn dieser als solcher oder in saurer Lösung vorliegt. Das Verfahren kann jedoch nicht angewandt werden zur Bestimmung des Esters in ätherischen Ölen, da er durch Ausschütteln mit Säure nicht quantitativ isoliert werden kann.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 296.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 2355.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 62.

Die von den Verfassern angegebene kombinierte Methode liefert genaue Resultate.

Sind auch Methylanthranilsäuremethylester oder andere sekundäre oder tertiäre Basen neben Anthranilsäuremethylester zu bestimmen, so empfehlen die Verfasser, beide Methoden anzuwenden, indem die eine Hälfte des Niederschlags nach der von Erdmann angegebenen Methode, die andere nach Hesse und Zeitschel weiter behandelt wird. Durch die erstere Bestimmung ergibt sich die Menge des einfachen Esters, während durch die zweite der Methylanthranilsäuremethylester durch Titration und Verseifung mit bestimmt wird.

Die Bestimmung der Phenole in Medikamenten führt Et. Barral[1]) auf folgende Weise aus: Durch Destillation, welche man drei- bis viermal wiederholt, werden die freien Phenole übergetrieben. Die in Wasser unlöslichen flüssigen, sowie die festen Phenole, welch' letztere sich meist im Kühler schon absetzen, sammelt man auf einem nassen Filter und bringt sie zur Wägung. Die wasserlöslichen Phenole werden aus dem Destillat als Tribromderivate gefällt und aus dem Bromgehalt die Phenole berechnet.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Temperatur-Korrektur für Refraktometer-Bestimmungen. Nach L. M. Tolman und L. S. Munson[2]) benutzt man in den Vereinigten Staaten den für Butter geltenden Wert, nach welchem der Brechungsexponent für jeden Grad Celsius um 0,000176, die Refraktometerzahl um 0,55 abnimmt, auch für Speiseöle. Nach den Untersuchungen der Verfasser ist dies jedoch nicht berechtigt. Für Leinöl, Cottonöl, Erdnussöl, Maisöl, Sesamöl, Olivenöl und Rüböl fanden sie den ersteren Wert konstant zu 0,000365. Die Korrekturgrösse für die Refraktometerzahl ist jedoch keine Konstante und kann dies auch gar nicht sein, da sie selbst sich nicht in einem linearen Verhältniss zum Brechungs-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 17, 98; durch Chem. Centralblatt 74, I, 540.

[2]) Journal of the American chemical Society 24, 754.

exponenten verändert. Der Konstanten 0,000365 entsprechen vielmehr folgende Korrekturgrössen für die Refraktometerzahl: 0,55 für Butter, welche 40—50 Skalenteile zeigt, 0,58 für Öle von der Refraktometerzahl 60 bis 70, 0,62 für solche von der Refraktometerzahl 70 bis 80.

Flachswachs ist jener Bestandteil der Flachsfaser, welchem sie die sogenannte Geschmeidigkeit und »Griffigkeit« verdankt. Nach C. Hoffmeister[1]) ist der Gehalt an dieser Substanz für die einzelnen Flachssorten ein sehr verschiedener und scheint in einer gewissen Beziehung zu der Reinheit und Feinheit des Flachses zu stehen. Besonders reich daran ist der sogenannte Flachsstaub, der bis zu 10 $^0/_0$ davon enthält, und aus dem das Flachswachs sich durch Extraktion mit Petroleumbenzin am einfachsten darstellen lässt.

Es ist eine weisse, gelbliche bis grünlich gelbbraune Masse von intensivem, beinahe unangenehmen Flachsgeruch und einem matten, wachsartigen Bruch. Es ist unlöslich in Wasser, teilweise löslich in Alkohol, nur schwer löslich in Chloroform, während es sich in den übrigen Lösungsmitteln leicht und vollkommen löst. Die nähere analytische Untersuchung ergab folgende Werte:

Schmelzpunkt	61,5^0 C.
Spezifisches Gewicht bei 15^0 C. .	0,9083
Unverseifbarer Rückstand . . .	81,32 $^0/_0$
Säurezahl	54,49
Verseifungszahl	101,51
Reichert-Meissl'sche Zahl . .	9,27
Hehner'sche Zahl	98,31
Jodzahl	9,61.

Der unverseifbare Rückstand bestand aus einem ceresinähnlichen Kohlenwasserstoffgemenge, ferner aus Cerylalkohol und Phytosterin. Der übrige Teil ist ein Gemenge verschiedener Fettsäuren, und zwar waren darin nachzuweisen in Hauptmenge Palmitinsäure. ausserdem Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure. Überdies wurde noch eine kleine Menge eines scheinbar aldehydartigen, flüchtigen Körpers gefunden.

Zum Nachweis von freien Mineralsäuren und von Weinsteinsäure im Essig empfiehlt D. Ganassi[2]) zwei neue Reaktionen. Zu

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 1047.

2) Boll. chim. farm. **42**, 241; durch Chem. Centralblatt **74**, I, 1278.

etwa 1 *cc* Essig fügt man ein gleiches Volumen 20 prozentige, wässrige Rhodankaliumlösung und einen Tropfen Schwefelammonium; sodann lässt man in die Flüssigkeit einen Tropfen wässriger 5 prozentiger Ammoniummolybdatlösung fallen. Bei Gegenwart von 0,4 bis 0,5 % freien Mineralsäuren tritt sogleich eine intensive Violettfärbung ein, bei Abwesenheit derselben nur eine Hellbraunfärbung. Ist viel Weinsteinsäure im Essig zugegen, so lässt sie sich gleichfalls mittels der angegebenen Reaktion nachweisen, indem nach Zusatz von Rhodankalium und Schwefelammonium Weinstein ausfällt und die Flüssigkeit sich mit einem Tropfen Ammoniummolybdat hellrot färbt. Ist hiernach auf die Gegenwart von Weinsteinsäure Rücksicht zu nehmen, so nimmt man statt Schwefelammonium Zinksulfid, nachdem man zuvor mittels Natriumazetats die Weinsteinsäure in Natriumtartrat verwandelt hat. Man erhält dann ebenso wie vorher die charakteristische intensive Violettfärbung bei Gegenwart von Mineralsäuren im Essig.

Bei der zweiten Reaktion löst man in einer kleinen Menge Essig Antipyrin bis zur Sättigung, filtriert von dem abgeschiedenen Niederschlag ab und fügt zu dem geringen klaren Filtrat einige Tropfen Rhodankalium. Bei Abwesenheit freier Mineralsäuren tritt kaum eine Trübung unter Gelbwerden ein; bei ihrer Gegenwart entsteht ein reichlicher weinrötlicher Niederschlag.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Physikalisch-chemische Methoden. Für die physikalisch-chemische Analyse von Flüssigkeiten haben Ph. A. Guye und St. Bogdan[1]) die gebräuchlichen Apparte so umgeändert, dass die Messungen mit wenig Material und rasch ausgeführt werden können. Aus ihren Untersuchungen über Brechungsindex, innere Reibung, Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich, dass die physikalisch-chemischen Konstanten des 12 Stunden aufbewahrten Harns schon Änderungen erkennen lassen, die mit rein chemischen Methoden nicht nachweisbar sind.

[1]) Journal de chimie et de physique 1, 379.

Bei der Bestimmung der festen Bestandteile des Harns mittels der Dichte wendet man meist den Haeser'schen Koëffizienten 2,33 an. In 14 Versuchen, die G. Donzé[1]) angestellt hat, ergab sich, dass sein Wert zwischen 1,85 und 2,44 schwankte. Will man das Verfahren überhaupt anwenden, so ergibt sich aus den Donzé'schen Zahlen, dass statt des Haeser'schen Koëffizienten etwa die Zahl 2,2 zu setzen wäre.

Über die Beziehungen der Dichte des Harns zum Gehalt an fester Substanz hat J. H. Long[2]) folgendes ermittelt: Bestimmt man den Chlorgehalt des Harns (als NaCl berechnet), dann die Dichte gleich schwacher Kochsalzlösungen, und zieht den Wert von der für den Harn gefundenen Dichte ab, so erhält man die durch den Gehalt an Stoffwechselprodukten bedingte Dichte. Es ergab sich mit Hilfe des Ausdrucks $C = \frac{\text{Feste Substanz} - \text{NaCl}}{\text{E-Gesamt} - \text{E-NaCl}}$, wo E-Gesamt den Überschuss der Dichte des Harns über 1 und E-NaCl den Überschuss der Dichte von Kochsalzlösungen gleicher Stärke über 1 bedeutet, als Koëffizient für den Gesamtgehalt an fester Substanz 0,251, als Koëffizient für feste Substanz weniger Kochsalz 0,271.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Milch scheint sich nach den Untersuchungen von H. Matthes und F. Müller[3]) das neue Zeiss'sche Eintauchrefraktometer besonders zu eignen. Es ist anwendbar innerhalb der Werte $n_D = 1{,}32539$ bis 1,3664 und gestattet ganz genaue Ablesungen in der vierten Dezimale, daher schon geringe Wasserzusätze zur Milch zu erkennen sind.

Harnuntersuchung. Als eine empfindliche, einfache und rasch ausführbare Zuckerprobe empfiehlt E. Riegler[4]) das Erwärmen mit oxalsaurem Phenylhydrazin. 1 *cc* Zuckerlösung oder Harn wird mit einer Messerspitze des Reagens und 10 *cc* Wasser über kleiner Flamme bis zur erfolgten Lösung gekocht, mit 10 *cc* 10prozentiger Kalilauge versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Bei Gegenwart von Zucker wird die Lösung schön rotviolett; es gelingt so noch 0,05 % Zucker, auch bei Gegenwart von Eiweiss, nachzuweisen.

---

1) Comptes rendus soc. biolog. **55**, 537.

2) Journal of the American chemical Society **25**, 171.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 173.

4) Deutsche medizin. Wochenschrift **29**, 266.

Die Bestimmung der Oxalsäure im Harn nimmt Albahary[1]) in folgender Form vor: Der 24stündige Harn wird nach Zufügung von 50 *cc* 10prozentiger Sodalösung auf $^1/_3$ eingedampft, dann mit 20 *cc* einer Lösung, die auf 100 Teile 10 Teile Magnesiumchlorid und 20 Teile Chlorammon enthält, und mit gereinigter (Säure) Tierkohle versetzt, nunmehr auf $^1/_4$ der ursprünglichen Lösung eingedampft und dann sofort noch heiss mit der Saugpumpe filtriert. Das mit Ammoniak stark alkalisch gemachte Filtrat wird nach 12stündigem Stehen neuerdings filtriert und nunmehr nach Versetzen mit einem geringen Überschuss von Chlorcalcium und Essigsäure 12 Stunden an einem warmen Orte zur Ausscheidung des Calciumoxalats stehen gelassen.

Fr. Kutscher und H. Steudel[2]) haben behauptet, dass die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl bei einer Reihe von Körpern wie Kreatin, Kreatinin, Histidin versagt. Bei der grossen Bedeutung, die die Kjeldahlanalyse für Wissenschaft und Technik besitzt, hat es natürlich an Nachuntersuchungen nicht gefehlt, die alle übereinstimmend die Brauchbarkeit der Methode gezeigt haben, siehe Schöndorff[3]), C. Beyer, G. Fingerling, A. Morgen[4]), H. Malfatti[5]).

Die vortreffliche physikalisch-chemische Untersuchung, die G. Bredig und J. W. Brown[6]) über den Kjeldahl-Prozess angestellt haben, fällt eigentlich ausserhalb des Rahmens dieser Referate, hervorgehoben mag an dieser Stelle nur werden, dass Kupfer- und Quecksilbersulfat sich als vortreffliche Beschleuniger bewährten, Wasserzusatz aber nicht. Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd wirken nicht katalytisch, sondern ermöglichen nur höhere Temperaturen. Ein Gemisch von Kupfer und Quecksilber erwies sich erheblich wirksamer als der Summe ihrer Einzelwirkungen entsprach. Hingewiesen mag auch an dieser Stelle darauf werden, dass M. Siegfried[7]) einen ingeniösen Apparat beschrieben hat, durch den die Kolben bei der Analyse rotiert werden, wodurch das Anhaften von Niederschlägen, Überhitzung etc. in erwünschter und wirkungsvoller Weise vermieden wird.

---

1) Comptes rendus **136**, 1681.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 12—21.
3) Pflüger's Archiv **98**, 130.
4) Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 329.
5) Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 467.
6) Zeitschrift f. physikal. Chemie **46**, 502—520.
7) Zeitschrift f. physiol. Chemie **41**, Heft 1 und 2.

Al. Bayer[1]) führt die Ammoniakbestimmung in der Weise aus, dass er das Ammoniak als Ammoniummagnesiumphosphat ausfällt. Nach Zufügung von Salzsäure wird zuerst Magnesiumchloridlösung, dann festes Dinatriumphosphat zugefügt, dann wird mit Natronlauge (gegen Phenolphtaleïn) neutralisiert, man filtriert darauf den Niederschlag und destilliert mit Magnesia das Ammoniak ab.

Von den Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn ist nach M. Krüger und O. Reich[2]) die Vakuumdestillation (Wurster) unter Zusatz von Alkohol die geeignetste. Magnesia soll stickstoffhaltige Körper unter Ammoniakentwickung zerlegen, weshalb die Verfasser Barythydrat oder Kalkmilch vorziehen.

Die Folin'sche Methode der Harnstoffbestimmung durch Destillation mit Magnesiumchlorid ist vielfach nachgeprüft und meist für gut befunden worden [G. Donzé, E. Lambling[3])], auch Ch. Sellerin[4]) hat mit ihr sehr brauchbare Werte erhalten, namentlich wenn er die Zersetzung des Harnstoffs und die Destillation des Ammoniaks in ein und demselben Kolben (von 1 *l* Inhalt) ausführte, anstatt 45 Minuten 60 mit Magnesiumchlorid erhitzte und den Gehalt des letzteren an Ammoniak durch einen Blindversuch feststellte.

Die Bestimmung der Harnsäure im Harn als Ammonurat haben A. F. Dimmock und F. W. Branson[5]) in der Art abgeändert, dass sie das in üblicher Weise gewonnene Ammonurat nicht direkt bestimmen, sondern mit Hypobromit zersetzen und die entwickelte Stickstoffmenge der Berechnung zu Grunde legen.

Zur klinischen Bestimmung des Gesamtgehaltes an Purinen im Harn hat Walker Hall[6]) ein Purinometer angegeben, das aus einem graduierten Zylinder besteht, der durch einen mit gleich weitem Bohrloch versehenen Hahn in zwei Hälften geteilt wird. 90 *cc* des gesamten, vom Eiweiss befreiten Tagesharns werden hineingebracht und mit 20 *cc* einer Mischung versetzt, die aus 100 *cc* Ludwig'scher Magnesiamischung, 100 *cc* 20 prozentigen Ammoniaks und 10 *g* Talkum besteht. Die ausgeschiedenen Phosphate werden durch Öffnen des Hahns in den unteren

[1]) Chemiker-Zeitung **27**, 809.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 165.
[3]) Compt. rendus soc. biolog. **55**, 539.
[4]) Journal de Phys. **5**, 259.
[5]) Pharm. Journal **17**, 152.
[6]) Wiener klin. Wochenschrift **16**, 411.

Teil des Zylinders gebracht, dann wird im oberen Teil mit einer Lösung, die aus 1 *g* Silbernitrat, 100 *cc* konzentriertem Ammoniak, 5 *g* Talkum und 100 *cc* Wasser besteht, bis zur Marke 100 aufgefüllt und der gebildete Purinsilberniederschlag im Dunkeln absitzen gelassen. Seine Menge multipliziert mit 1,5 (Prozentsatz) und einer empirischen Grösse, die zirka 0,01 beträgt und für jeden Apparat besonders festgesetzt werden muss (jedem Apparat ist eine Tabelle zur Berechnung beigegeben), gibt die Prozente Stickstoff, woraus sich leicht bei Kenntnis des Gesamttagesharns die tägliche Purin-Stickstoff-Menge berechnen lässt.

Zur Überführung des Harnindoxyls in Indigoblau verwenden Ch. Porcher und Ch. Hervieux[1]), nach vorangegangener Reinigung des Harns mit Bleiessig, Wasserstoffsuperoxyd, von dem ein geringer Überschuss nicht schadet. Je schneller die Oxydation ausgeführt wird, um so weniger Indigrot entsteht neben Indigblau. Bei der Bestimmung des Indoxyls kann die Gegenwart grösserer Quantitäten Urobilin, wie Jul. Gnezda[2]) gefunden, hinderlich sein, indem beide bei Gegenwart von Salzsäure zunächst Indirubin bilden und dann auf Zusatz von Eisenchlorid einen schiefergrauen Körper ausfallen lassen. In solchen Fällen empfiehlt sich daher der Zusatz überschüssiger konzentrierter Kalilauge. Nach L. Maillard[3]) wirkt dabei die Lauge nicht durch Zersetzung einer entstandenen Verbindung, sondern indem sie solche Stoffe entfernt, die in die Chloroformlösung übergehen und die Indigotinbildung hindern können, wie Phenole, Säuren, Urobiline etc. Auch Maillard vermeidet die Anwendung des Eisenchlorids, da es einen beträchtlichen Teil des Indigotins zu Isatin oxydiert. Die Methodik der Indikanbestimmungen im Harn ist von Al. Ellinger[4]) mit schönem Erfolge gründlich durchgearbeitet worden, wobei gezeigt werden konnte, dass Indigrot immer dann entsteht, wenn das gebildete Indigblau nicht abgeschieden, sondern zu Isatin weiter oxydiert wird, das sich mit Indoxyl zu Indigrot verbindet. Harn wird eventuell nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiessig gefällt, das Filtrat vom Bleiniederschlag wird im Schütteltrichter mit dem gleichen Volumen Obermayer'schem Reagens (2 *g* $FeCl_3$ in 1 *l* rauchender Salzsäure) behandelt und 3—4 mal mit je 30 *cc* Chloroform ausgezogen. Die Chloro-

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 165.
[2]) Comptes rendus **136**, 1406.
[3]) Comptes rendus **136**, 1472.
[4]) Zeitschrift. f. physiol. Chemie **38**, 178.

form-Extrakte werden abdestilliert, auf dem Wasserbad 5 Minuten erwärmt, in 10 *cc* konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, und nun mit einer Permanganatlösung (5 *cc* einer 3 promilligen Lösung auf 20 *cc* verdünnt) titriert, die am besten auf reine Indigosulfosäure eingestellt ist. Da nur 85 % der theoretischen Menge gewonnen werden, ist der gefundene Wert um $^1/_6$ zu erhöhen. Auf eine daran sich anschliessende Polemik zwischen J. Bouma[1]) und A. Ellinger[2]) kann hier nur verwiesen werden.

Zum klinischen Nachweis von Urobilin verwendet W. Schlesinger[3]) eine alkoholische (nicht eine wässerige) 10 prozentige Lösung von Zinkazetat. Harne werden mit dem gleichen Volumen der Lösung versetzt, und von dem entstandenen Niederschlage wird abfiltriert, Fäzes werden erst mit Äther entfettet, dann mit Säure enthaltendem Alkohol extrahiert, die Säure mit Ammoniak abgestumpft, dann wird mit dem gleichen Volumen der Zinksalzlösung versetzt. Auch im Blute lässt sich so das Urobilin direkt nachweisen.

Zum Nachweis des Urochroms kann eine Reaktion dienen, die Arch. E. Garrod[4]) aufgefunden hat, es geht nämlich durch alten Azetaldehyd in Urobilin über, bei längerer Einwirkung des Azetaldehyds entsteht noch ein zweiter, durch sein Absorptionsspektrum charakterisierter Stoff. Aus einer wässerigen, etwas Äther enthaltenden Lösung von Urobilin soll durch Eindampfen auf dem Wasserbade umgekehrt Urochrom entstehen können.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Zum gerichtlich-chemischen Nachweis von Quecksilber. Dioscoride Vitali[5]) macht darauf aufmerksam, dass das Fett, welches von den zur Zerstörung der organischen Substanz angewandten Reagenzien nach der Methode von Fresenius und v. Babo nicht vollständig angegriffen und weggeschafft wird, vernachlässigt werden kann, da sich

---

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 351.
2) Ebenda **41**.
3) Deutsche medizin. Wochenschrift **29**, 561.
4) Journal of Physiology **29**, 335.
5) Boll. chim. farm. **41**, 149 (1902); durch Chem. Centralblatt 1902, I, S. 1075.

in ihm weder Quecksilber noch überhaupt Metalle vorfinden.[1]) Erhitzt man den aus dem sauren Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag, um ihn von dem letzten Rest organischer Substanz zu befreien, mit konzentrierter Salpetersäure, so geht ein Teil des Quecksilbersulfids in Quecksilbernitrat über, und dieses gibt mit dem zurückbleibenden Schwefelquecksilber eine Verbindung von weisser Farbe, die schon von Rose und von Barfoed[2]) beschrieben wurde. Es ist daher absolut notwendig, einen solchen Niederschlag durch Behandeln mit Königswasser auf Quecksilber und eventuell auch auf Blei zu prüfen.

Zum Nachweis des Phosphors in gerichtlich-chemischen Fällen. Über die Zuverlässigkeit des Blondlot-Dusart'schen Verfahrens[3]) zum Nachweis von Phosphor sind schon seit längerer Zeit Zweifel aufgetaucht, und zwar hauptsächlich auf Grund einer Arbeit von Selmi[4]), in der gezeigt wird, dass im Gehirn und in der Leber, die bei Phosphorvergiftungen als Hauptuntersuchungsobjekte betrachtet werden, phosphorhaltige Fettsäuren enthalten sind, die, nach dem oben genannten Verfahren behandelt, die grüne Flammenfärbung geben und infolgedessen leicht Veranlassung zu Irrtümern sein können.

Hilger und Nattermann[5]) sprechen sich auch gegen die Anwendung der Blondlot-Dusart'schen Methode aus, namentlich wo es sich um die quantitative Bestimmung des Phosphors handelt, und empfehlen sie nur zum Nachweis von sehr geringen Mengen, weil die Flammenfärbung so empfindlich ist, dass sie auch noch bei Gegenwart von 0,00000006 *g* Phosphor in Form von Phosphit eintritt.

Z. Halász[6]) hat dieses Verfahren nun einer genauen Nachprüfung unterzogen und ist dabei zu Resultaten gelangt, die entgegen den eben genannten Autoren für die Anwendung desselben sprechen. Zunächst hat er durch unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommene Tierversuche festgestellt, dass die unter normalen Verhältnissen im Gehirn vorhandenen Phosphorverbindungen, nach den Angaben von Blondlot-

---

[1]) Vergl. hierzu jedoch E. Ludwig und E. Hillner (diese Zeischrift **30**, 259), sowie M. T. Lecco (diese Zeitschrift **30**, 528). Ich kann aus meiner Erfahrung gleichfalls bestätigen, dass das Quecksilber bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali keineswegs sicher völlig in Lösung geht. Bei Gelegenheit einer Leichenuntersuchung fand sich das vorhandene Quecksilber nur in dem nach der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali verbleibenden Rückstand. W. Fresenius.

[2]) Diese Zeischrift **4**, 435.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 129.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 481.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 477.

[6]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **26**, 438.

Dusart behandelt, keine Phosphine bilden und eine Grünfärbung der Flamme nicht hervorrufen. Aber auch in Vergiftungsfällen ist der etwa in das Gehirn gelangte Phosphor auf dem Wege dorthin schon so stark oxydiert, dass er sich nicht mehr so weit reduzieren lässt, um eine Flammenfärbung zu geben. Daher hält Halász es für ratsamer, bei Vergiftungen das Hauptaugenmerk auf die Untersuchung des Magens der Eingeweide etc., also auf die Teile des menschlichen Körpers, in die der Phosphor direkt gelangt, zu richten. Dann aber ist nach seiner Ansicht das Verfahren von Blondlot-Dusart, weil das empfindlichste, auch das zuverlässigste.

Ein neues Verfahren zum Nachweis von Phosphor in Vergiftungsfällen gibt Cosimo Binda in einer grösseren Abhandlung über diesen Gegenstand an. P. E. Alessandri[1]) hat dasselbe auf seine Zuverlässigkeit hin untersucht und empfiehlt dessen Anwendung an Stelle der bisher bekannten Methoden. Es besteht in folgender Arbeitsweise.

Man rührt eine aus der Substanz gezogene Durchschnittsprobe mit einem Glasstabe gut um und legt sie in einem dunklen Raum auf eine heisse Glasplatte. Ist in der Probe auch nur die geringste Spur Phosphor vorhanden, so nimmt man deutlich das charakteristische Leuchten, die Phosphoreszenz, wahr. Ein weiterer Teil der zu untersuchenden Substanz wird mit Alkohol oder Schwefelkohlenstoff in einer Retorte erhitzt, und die sich entwickelnden Dämpfe werden in Lösungen von salpetersaurer Molybdänsäure oder salpetersaurem Silber aufgefangen. Entsteht ein Niederschlag, so prüft man diesen mikroskopisch; wenn nicht, so verdampft man zur Trockne und untersucht den Rückstand mit dem Mikroskop. In dem Abdampfungsrückstand der mit Schwefelkohlenstoff behandelten Substanz kann man Phosphor auch mit Hilfe der Grünfärbung der Flamme nachweisen.

Zum Nachweis von Baryumverbindungen in Vergiftungsfällen hat Discoride Vitali[2]) folgende Methode ausgearbeitet. Zunächst werden der Mageninhalt und eventuell Erbrochenes auf ihre Reaktion geprüft. Ist diese alkalisch, so wird mehrmals mit Wasser digeriert und filtriert. Die Filtrate werden wieder mittels Lackmuspapiers geprüft, und, wenn auch hierbei eine Blaufärbung desselben eintritt, kann die betreffende Vergiftung durch Ätzbaryt erfolgt sein. Diesen fällt man aus den vereinigten wässrigen Filtraten durch Einleiten von Kohlensäure aus und identifiziert ihn nach dem Abfiltrieren und Auswaschen als solchen.

1) L'Orosi **24**, 397; durch Chem. Centralblatt 1902, I, S. 831.
2) Boll. chim. farm. **39**, 629; durch Chem. Centralblatt 1900, II, S. 994.

War die Reaktion der wässrigen Filtrate nicht alkalisch, so prüft man durch Zusatz von Schwefelsäure auf das Vorhandensein von Baryumsulfid, welches sich durch Bildung von Baryumsulfat und den Geruch von Schwefelwasserstoff erkennen lässt.

Chlorbaryum, Baryumnitrat und Baryumazetat werden auf folgende Weise nachgewiesen. Man behandelt die beim Digerieren der zu untersuchenden Substanz mit Wasser erhaltene Lösung mit Lithiumkarbonat, wobei der Baryt als kohlensaurer Baryt ausfällt. Handelt es sich darum, zu erkennen, in welcher Verbindungsform sich derselbe befand, so wird nach dem Abfiltrieren des Baryumkarbonats das Filtrat eingedampft, mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther aufgenommen und filtriert. Das von Alkalisalzen freie Filtrat wird wieder eingedampft; der Rückstand bildet das Lithionsalz derjenigen Säure, mit der vorher der Baryt verbunden war, und kann also zum Nachweis derselben benutzt werden.

Handelt es sich um eine Vergiftung mit Baryumkarbonat, so wird sich dieses, wenn auch wohl einzelne Spuren als Chlorbaryum in die wässrige Lösung übergehen, grösstenteils in dem unlöslichen Rückstande finden. Derselbe wird in diesem Falle mit Salzsäure behandelt, wobei eine Entwicklung von Kohlensäure auftreten muss. Aus dem Filtrat fällt man den Baryt mittels Schwefelsäure aus.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Calciums. F. W. Hinrichsen[1]) hat das Atomgewicht des Calciums einer Neubearbeitung unterworfen. Er ging dabei von Doppelspat aus, dessen Eisenoxydgehalt berücksichtigt wurde, und der frei von Kieselsäure und Magnesia war. Derselbe wurde in einem Platintiegel im elektrischen Ofen auf 1200—1400^0 erhitzt, das entstandene Calciumoxyd gewogen und aus dem auf das Vakuum reduzierten Gewicht desselben das Atomgewicht zu 40,142 berechnet, unter der Annahme dass O = 16 und C = 12 ist.

Anschliessend an diese Arbeit teilt Theodore William Richards[2]) mit, dass in dem Laboratorium des Harvard College schon 1897 und 1898 Untersuchungen über das Atomgewicht des Calciums vorgenommen worden sind, deren Ergebnisse durch die oben gefundene Zahl bestätigt

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie **39**, 311; durch Chem. Centralblatt 1902, I, S. 172.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **31**, 271.

werden. Und zwar sind dieselben auf einem anderen Weg erhalten worden, als er bis jetzt zu diesem Zweck allgemein eingeschlagen worden war.

Richards hielt es nämlich für angemessen, auch beim Calcium wie bei der Atomgewichtsbestimmung der meisten anderen Metalle von dem Halogensalz desselben auszugehen, dieses in das Silberhaloid überzuführen und aus dem Gewichte des letzteren das Atomgewicht zu berechnen. Er stellte sich möglichst reines Chlorcalcium auf folgende Weise her. Aus reinstem Marmor durch Behandeln mit Salpetersäure gebildetes Calciumnitrat wurde mehrere Mal umkristallisiert, aus der wässrigen Lösung desselben durch kohlensaures Ammon der Kalk als Karbonat ausgefällt, dieses nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Salzsäure gelöst und auskristallisieren gelassen. Etwa noch vorhandene Spuren von Kieselsäure wurden durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome unlöslich gemacht. Dann wurde nach wiederholtem Umkristallisieren das Chlorcalcium in einem Porzellanrohr unter Durchleiten eines Stromes von Stickstoff und Chlorwasserstoffgas durch Erhitzen und Schmelzen getrocknet, schliesslich nur Stickstoff und zuletzt Luft über das Präparat geleitet. Gewogene Mengen des so erhaltenen reinen Chlorcalciums wurden nun in Wasser gelöst, mit Silbernitrat gefällt, das erhaltene Chlorsilber gewogen und aus dem Gewicht desselben das Atomgewicht des Calciums berechnet. 5 so ausgeführte Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

Atomgewicht des Calciums.
O = 16,000. Cl = 35,455.

Gewicht des angew. $CaCl_2$ (im Vakuum) in g	Gewicht des gefund. Silberchlorids (im Vakuum) in g	Atomgewicht des Calciums
1,56454	4,0409	40,121
3,57630	9.2361	40,130
3,69281	9,2788	40,129
5,00880	12,9364	40,124
9,00246	23,2506	40,125
	Mittel:	40,126

Richards teilt am Schluss seines Berichtes über diese Arbeit mit, dass er weitere Untersuchungen über denselben Gegenstand nach anderen Methoden anstellen lässt, um noch mehr Beweise für die Richtigkeit der von ihm und Hinrichsen angegebenen Zahl beizubringen.

Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis organischer Basen.

Von

H. Behrens.

Die vorliegende Arbeit macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie soll, im Anschluss an das dritte Heft der Anleitung zur mikrochemischen Analyse organischer Verbindungen (abgekürzt: M. A. III) das Aufsuchen einer Anzahl organischer Basen erleichtern. Zu dem Ende soll zunächst der Versuch gemacht werden, Kennzeichen für grössere Abteilungen organischer Basen aufzustellen, und weiterhin soll die Zerlegung einzelner Gruppen besprochen werden.

I. Gruppenkennzeichen.

1. Ob man es mit einer organischen Base zu tun hat, ist nicht immer mittels allgemeiner Reaktionen festzustellen. Für Imidbasen, wie Carbazol und Dinaphtylamin, kann die Prüfung mit rotem Lackmuspapier versagen, ebenso die Salzbildung mit starken Säuren und die Fällung von Aluminium- oder Ferrihydroxyd. Dieselbe Indifferenz kann durch Azetylieren, sowie durch Einführen von Halogenen und von Nitrogruppen, auch an Derivaten starker Basen zum Vorschein gebracht werden. Dazu kommt, dass Imidbasen, Amidophenole, Oxychinoline Verbindungen mit starken Basen eingehen können, und andererseits, dass unzweifelhafte Säuren, wie Anthranilsäure, Pyridin- und Chinolinmonokarbonsäuren, ebensowohl mit starken Säuren wie mit starken Basen gut kristallisierende Verbindungen liefern.

2. Ob Basen der aliphatischen oder der aromatischen Reihe vorliegen, ist am leichtesten mittels Jodjodkaliumlösung nachzuweisen. In neutralen oder schwach angesäuerten Lösungen aromatischer



Basen aller Art liefert sie gut wahrnehmbare Reaktionsprodukte.[1]) Die Nitrierung ist weniger leicht auszuführen. Die Anwendung von Diazobenzolsulfonsäure unterliegt Beschränkungen. Sie reagiert nicht mit Pyridin, Chinolin und deren Homologen und liefert mit Phenolen ähnliche Farbstoffe wie mit Aminen, freilich unter abweichenden Versuchsbedingungen. — Beiläufig mag hier noch erwähnt werden, dass aromatische Basen keine Doppelsalze nach Art des Ammoniummagnesiumphosphats bilden, so dass es tunlich ist, aus gemischten Lösungen freier Basen durch Zusatz von Magnesiumhydroxyd und Natriumphosphat einen grossen Teil der Alkylamine und alles Ammoniak abzuscheiden.[2])

3. Heterozyklische neben homozyklischen Basen. Homozyklische Basen werden von Chromsäuregemisch mit Leichtigkeit oxydiert. Pyridin- und Chinolinbasen werden so wenig angegriffen, dass sie aus den Reaktionsprodukten unverändert abgeschieden werden können. Man löse in verdünnter Schwefelsäure, setze Chromsäure zu, wobei ein Überschuss zu vermeiden ist, erwärme kurze Zeit mit Wasser und filtriere. Das Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt und destilliert, oder mit Petroläther ausgeschüttelt, je nachdem man flüchtige oder nicht mit Wasserdampf übergehende Basen zu suchen hat. Eine Oxydation der Pyridin- und Chinolinbasen macht sich nur bei grossem Überschuss von Chromsäure und anhaltendem Erwärmen geltend. Lepidin und γ-Amidochinolin konnten nach diesem Verfahren ohne Schwierigkeit neben der fünffachen Menge von Anilin nachgewiesen werden. Piperidin wird auch in Siedhitze wenig angegriffen, Tetrahydrochinolin wird zum Teil oxydiert. Thallin und viele Alkaloide erleiden eine tiefer eingreifende Oxydation, wobei die charakteristischen Reaktionen verloren gehen.

Weit schwieriger ist das Aufsuchen homozyklischer Basen neben Basen der Pyridin- und Chinolingruppe. Es lässt sich hierfür kein stichhaltiges, allgemeines Verfahren angeben.

4. Primäre, sekundäre und tertiäre Basen der aromatischen Reihe können mittels Benzolsulfochlorids getrennt werden, in derselben Weise wie Gemenge der aliphatischen Alkylamine. Die Benzolsulfamide der primären Basen werden durch einen Überschuss von Natronlauge in Lösung gebracht, während die Benzolsulfamide der sekundären zu-

---

[1]) In einzelnen Fällen — mit Phenylhydrazin, mit o-Phenylendiamin — findet nicht Addition oder Substitution, sondern Wasserstoffentziehung und Kondensation statt.

[2]) Weiteres über Unterscheidung der Alkylamine in dieser Zeitschrift **41**, 269.

sammen mit den unverändert gebliebenen tertiären Basen sich als dickflüssige Masse abscheiden. Man löst diese Masse in einigen Tropfen Benzol und schüttelt mit verdünnter Salzsäure die tertiären Basen aus. Die Benzolsulfamide der primären Basen werden aus ihrer alkalischen Lösung durch Übersättigung mit Salzsäure gefällt und durch Schütteln mit Benzol gesammelt. Die Verseifung der Benzolsulfamide wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150—160^0 bewerkstelligt. Nach einigen Minuten sieht man nach, ob sich grössere, dunkelfarbige Tropfen gebildet haben, deren Auflösung viel Zeit erfordern würde. Sie werden durch Schütteln zerteilt und dann das Erhitzen etwa 10 Minuten fortgesetzt. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass schwache Basen, wie Diphenylamin, von Benzolsulfochlorid nicht angegriffen werden. Primäre Basen können auf kürzerem Wege durch Diazotieren und Koppeln der Diazochloride mit β-Naphtol in alkalischer Lösung nachgewiesen werden oder mit Benzaldehyd, welcher ohne Zutun von Kondensationsmitteln in schwach angesäuerten, verdünnten Lösungen auf sekundäre und tertiäre Basen nicht einwirkt, dagegen mit primären Basen schwer lösliche Kondensationsprodukte liefert.

Tertiäre Basen geben meistens mit Kaliumferrocyanid und einem kleinen Überschuss von Salzsäure schwer lösliche Verbindungen, mittels deren sie in bequemer Weise von primären und sekundären getrennt werden können. Ein grosser Überschuss der Reagenzien kann durch Abscheidung der schön kristallisierenden Ferrocyanwasserstoffsäure zu Irrtümern führen. Diese von E. Fischer angegebene Reaktion verläuft schnell und liefert gut kristallisierende Niederschläge. Man hat indessen zu beachten, dass sie nicht auf tertiäre Basen beschränkt ist, so reagieren Piperidin und Tetrahydrochinolin in ähnlicher Weise wie Pyridin und Chinolin, Dibenzylamin in ähnlicher Weise wie Tribenzylamin, die quaternären Alkylbasen geben die Reaktion mit ungewöhnlicher Empfindlichkeit, andererseits erhält man von Chinidin eine gute Reaktion mit Kaliumferrocyanid nur bei Abwesenheit freier Salzsäure.

5. Homozyklische Diamine können von Monaminen durch Destillation der freien Basen mit Wasser getrennt werden, wobei die Diamine ungleich schwerer übergetrieben werden als die Monamine. Oder man schüttelt mit Benzol aus, welches die Monamine und nur wenig von den Diaminen aufnimmt, und sammelt hiernach die Diamine durch Schütteln mit Isobutylalkohol. Oftmals kann man auch von der Schwerlöslichkeit der Sulfate vieler Diamine Gebrauch machen, die am

stärksten an Paradiaminen hervortritt (p-Phenylendiamin, Benzidingruppe, Diamidokarbazol).

6. Aromatische Amine und Hydrazine. Benzaldehyd bringt in mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von Anilin und seinen Homologen, von m-Phenylendiamin und von m-Amidophenol einen amorphen Niederschlag hervor, während in einer Lösung von Phenylhydrazin alsbald gelbe Nädelchen entstehen. Brenztraubensäure bewirkt in den erstgenannten Lösungen Abscheidung von Tröpfchen, die durch Erwärmen mit Wasser gelöst werden, mit o-Phenylendiamin, mit Phenyl-, Naphtyl- und Diphenylhydrazin gibt sie Nädelchen, mit alkylierten und azetylierten Phenylhydrazinen gibt sie amorphe Niederschläge.

7. Amidophenole, Imidbasen, Amidosäuren. Sie können durch Natronlauge abgeschieden werden, während man andere, daneben vorhandene Basen mit Petroläther, Benzol und Isobutylakohol ausschüttelt. Ein reichlicher Zusatz von Ammoniumkarbonat zur alkalischen Lösung setzt hiernach die Amidophenole und die Imidbasen in Freiheit, während die Amidosäuren an Ammoniak gebunden bleiben. Um Amidophenole von Imidbasen zu unterscheiden, kann man zunächst die geringe Basizität der letzteren in's Auge fassen (fällbar bei gewöhnlicher Temperatur durch Natriumazetat) und zu weiterer Sicherung die Eigenschaft der Amidophenole (und Oxychinoline), in alkalischer Lösung mit p-Diazobenzolsulfosäure lebhaft gefärbte Verbindungen einzugehen, die durch Ansäuern und Aussalzen abgeschieden werden können.

8. Die Ortsbestimmung kann in der Anilingruppe, an Amidophenolen und Naphtylaminen mittels ihrer Antimonyltartrate ausgeführt werden. Von Orthoverbindungen erhält man fächerförmig verwachsene Spiesse, von Metaverbindungen Rauten und daraus aufgebaute Gitter, von Paraverbindungen (einchliesslich Anilin) hemiëdrische Kristalle vom Typus des Brechweinsteins. Man versetzt neutral reagierende Lösungen der Chlorhydrate mit kalt gesättigter Lösung von Brechweinstein. Es erfolgt zuerst Abscheidung der Ortho-, dann der Metaverbindungen, während die Paraverbindungen durch Aussalzen mit Natriumtartrat zur Abscheidung gebracht werden müssen.[1]) Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, Basen dieser Gruppe von denen der beiden anderen zu trennen.

---

[1]) Das Antimonyltartrat des Pseudokumidins kann in dreierlei Weise gestaltet sein; zum grössten Teil kristallisiert es in Gestalt der Orthoverbindungen, mit diesen.



Weiter lässt sich die Scheidung nicht treiben, da wegen durchgehender Morphotropie eine Umhüllung von Kristallen durch die Substanz der nächstfolgenden Verbindung nicht zu vermeiden ist.

Im übrigen mag an dieser Stelle nochmals auf die Schwerlöslichkeit der Sulfate von aromatischen Paraaminen hingewiesen werden und auf die Kristallisationsfähigkeit, welche Bromierungsprodukten von Metaphenolen, Metaaminen und Metadiaminen eigen ist.

II. Zerlegung einzelner Gruppen.

A. Homozyklische Basen.

1. Das Anilin und seine Homologen. Naphtylamine. Man destilliert recht behutsam mit Natronlauge, die man nicht zu konzentriert nehmen darf, um das lästige Stossen nicht zu verschlimmern. Zur Abhilfe füge man einige Stückchen Nickeldraht zu, benutze einen Porzellantiegel als Luftbad und regele das Eintauchen des Fraktionierkölbchens so, dass die Flüssigkeit nicht zum Aufwallen kommt, und dass zwei bis drei Tropfen in der Minute übergehen. Der erste Tropfen enthält fast nur Anilin, das leicht und sicher in schwach mit Salzsäure angesäuerter Lösung mittels Jods und Natriumsulfats nachzuweisen ist.[1]) Die Kristalle des Jodosulfats (Anilinherapathits) sind bräunlichrote, rhomboidale Tafeln, ohne Dichroismus. Die nächsten Tropfen enthalten Toluidine, welche unter denselben Bedingungen dichroitische Kristalle von Jodosulfaten liefern, o-Toluidin dichroitisch von gelb zu rotbraun, p-Toluidin dichroitisch von orange zu braun, beide rhomboidisch, m-Toluidin quadratisch, dichroitisch von lichtbraun zu schwarz. Die später folgenden Xylidine geben in angesäuerten Lösungen statt Jodosulfaten Jodhydrate der jodierten Basen, welche von den soeben beschriebenen Jodosulfaten auf den ersten Blick durch die graue Farbe ihrer Kristalle (dichroitisch von farblos oder blassgelb zu dunkelblau und schwarz) zu unterscheiden sind. Sind die Xylidine zum grössten Teil übergegangen, so verliert das Destillat sein milchiges Aussehen und setzt bei dem Erkalten Nadeln von Pseudokumidin, oder Spiesse und Kreuze von β-Naphtylamin ab. Ist α-Naphtylamin zugegen, so tritt keine vollständige Klärung ein, da dieses in Tröpfchen ausfällt. Der grösste Teil des β-Naphtylamins bleibt im Destillierkölbchen und scheidet sich bei dem Erkalten in schön ausgebildeten Kristallblättchen ab (M. A. III, 15). Zu weiterer Trennung

[1]) Réc. d. trav. chim. **19**, 395.



und schneller Orientierung ist Ausschütteln der Fraktionen mit Petroläther oder Benzol und Prüfung dieser Lösungen mit Chloranil zu empfehlen. Petroläther nimmt Anilin nebst Homologen und α-Naphtylamin auf, β-Naphtylamin kann mit Benzol ausgeschüttelt werden, welches von neben ihm angehäuften Diaminen sehr wenig aufnimmt. Chloranil bringt in diesen Lösungen lebhafte Färbungen und unter dem Verdunsten der Lösungsmittel auch gefärbte Kristalle hervor.

a) Gelbbraune Schüppchen, 100 μ: Anilin, p-Toluidin, m-Toluidin, o-Xylidin, Methylanilin. Dichroitisch, axial gelbbraun, basal violett: Anilin, axial gelbbraun, basal farblos: p-Toluidin.

b) Blaugrüne Rauten, 500 μ: p-Xylidin, m-Xylidin. Dichroitisch, axial dunkelblau, basal lichtblau: m-Xylidin.

c) Indigoblaue Rauten, bis 3 *mm*, nicht dichroitisch: Pseudokumidin.

d) Blaue Prismen, bis 2 *mm*, dichroitisch, axial veilchenblau, basal blassviolett: Dimethylanilin. Bestätigung mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure.

e) Blaugrüne Spiesse, bis 1,5 *mm*, dichroitisch, axial blau, basal gelblich: o-Toluidin.

f) Grüne Stäbe und Gitter, bis 1 *mm*, dichroitisch, axial grasgrün, basal gelblich: α-Naphtylamin. Ist Pseudokumidin zugegen, so ändern sich die Farben für α-Naphtylamin, sie werden dann axial blaugrün, basal blassviolett.

Recht lästig sind Anisidin und Phenetidin, die mit den Xylidinen übergehen und in ihren Reaktionen o- und p-Toluidin gleichen. Es bleibt für sie nichts anderes übrig als Spaltung bei 150° mittels Jodwasserstoffs.

2. Amidophenole, alkalilösliche Imidbasen und Amidosäuren. Im Destillationsrückstand von 1) können nach dem Ausschütteln mit Benzol noch zugegen sein: Phenylendiamine, die weniger leicht mit Wasserdampf übergehen als die Naphtylamine, ferner alkalilösliche Imidbasen, Amidophenole und Amidosäuren. Die Phenylendiamine können durch Schütteln mit Chloroform, leichter noch mit Isobutylalkohol, entfernt werden. Man tut gut, vorher mit einer reichlichen Zugabe von Kaliumkarbonat auszusalzen, zumal wenn es sich um m-Phenylendiamin handelt. Wird nach Beseitigung der Diamine ein Überschuss von Ammoniumkarbonat zugesetzt, so können Amidophenole und Imidbasen mit Benzol ausgeschüttelt werden, während Amidosäuren durch das Ammoniak festgehalten werden. Um die Imidbasen von den Amidophenolen zu

trennen, kann man mit Salzsäure abdampfen, den Rückstand in viel Wasser lösen und nun die schwachen Imidbasen mit Benzol ausschütteln. Orthoamidophenol gibt schuppige, p-Amidophenol gibt wollige Sublimate. Durch Umkristallisieren derselben aus Wasser erhält man von o-Amidophenol scharf ausgebildete Rauten (200 μ, spitzer Winkel 83°), p-Amidophenol kommt später zum Vorschein in rechtwinkligen Gittern und bräunlichen, fächerförmigen Büscheln. Mit Mangandioxyd und verdünnter Schwefelsäure destilliert, liefert p-Amidophenol reichliche Ausbeute von Benzochinon. Von m-Amidophenol wird man nur ausnahmsweise gut ausgebildete Kristalle erhalten. Es ist neben o- und p-Amidophenol durch Bromieren (mit Brom in Salzsäure) aufzufinden. Zuerst entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich allmählich, schneller nach flüchtigem Erwärmen, zu farblosen Eisblumen, ähnlich denen des Tribromphenols, umwandelt. In Lösungen von p-Amidophenol bringt Brom Blättchen von Bromanil, in Lösungen von o-Amidophenol bringt es teerähnliche Tröpfchen hervor. Die Ortsbestimmung mittels Kaliumantimonyltartrats ist für Amidophenole und ihre Äther in derselben Weise auszuführen, wie an Homologen des Anilins.

Amidonaphtole können in derselben Weise abgeschieden werden, wie Amidophenole. Sie werden durch Ferrichlorid leicht zu Naphtochinonen oxydiert, die sich in charakteristischen Kristallen ausscheiden. Zur Bestätigung dienen Reaktionen mit Hydrochinon und mit Phenylhydrazin.

3. Azetylierte Basen. Durch Einführung von Formyl oder Azetyl werden Löslichkeit und Basizität so weit herabgedrückt, dass eine Abscheidung in ähnlicher Weise, wie oben für Imidbasen angegeben, möglich ist. Es sei beispielsweise Anilin von Azetanilid zu trennen. Zu dem Ende dampfe man die salzsaure Lösung ab, verrühre den Rückstand mit einem Tröpfchen Salzsäure, füge reichlich Wasser zu und schüttele das Azetanilid mit Benzol aus. Ein Gruppenkennzeichen für formylierte und azetylierte Basen ist die karminrote Färbung, welche ihre Jodplatinate in dünnen Blättchen zeigen. (M. A. III, 10). Das Jodoplatinat des Azetphenetidins unterscheidet sich von allen anderen durch vorübergehende Blaufärbung bei Berührung mit Chloroform. Im übrigen ist man für eine weitere Unterscheidung auf Verseifen angewiesen. Durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure (bei Azet-p-Phenetidin mit fünf Minuten Rückfluss) gelangt man leicht zur Bestimmung des Säurerestes, kann aber, infolge Sulfonierung, der Base verlustig

gehen. Um ihrer mit Sicherheit habhaft zu werden, destilliere man mit einigen Körnchen Ätznatron und einem Tropfen Wasser zur Trockne. setze Alkohol zu und destilliere nochmals. Die Verseifung ist alsdann vollkommen. Aus dem Rückstand erhält man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die zugehörige Säure.

4. Benzylamine. Monobenzylamin und Dibenzylamin sind flüssig, Tribenzylamin ist fest. Monobenzylamin löst sich in wenig Wasser mit stark alkalischer Reaktion, es bildet mit allen gebräuchlichen Säuren leicht lösliche Salze. Bringt man es, in Benzol oder in Essigsäure gelöst, mit α-Naphtochinon zusammen, so entsteht ein rotes Kondensationsprodukt gleicher Moleküle, das in mennigroten, nicht dichroitischen, schiefen Prismen und Schwalbenschwanzzwillingen (150 μ) kristallisiert. Bis auf weiteres ist dies die einzige empfindliche und charakteristische Reaktion auf Monobenzylamin. Dibenzylamin und Tribenzylamin müssen in Schwefelsäure gelöst werden, Tribenzylamin durch Abdampfen mit verdünnter Säure. Aus Lösungen von Dibenzylamin fällt Natriumchlorid rechtwinklige Stäbe von 300—400 μ, Kaliumbromid viele kleine Sternchen und Sphäroide mit Polarisationskreuz, Kaliumferrocyanid und Salzsäure (Reagens im Überschuss) Stäbchen von 60 μ. Von Tribenzylamin ist auch das Nitrat schwer löslich, es bildet farblose Kreuze (150 μ) und grosse Gitter. Das saure Ferrocyanid ist ausserordentlich schwer löslich, nur aus sehr verdünnten, heissen Lösungen gefällt bildet es gut begrenzte, würfelförmige Kristalle von 12—15 μ. Hiernach gestaltet sich die Trennung der Benzylamine folgendermafsen: Durch Schütteln der in Freiheit gesetzten Basen mit viel Wasser und kleinen Mengen von Benzol werden Di- und Tribenzylamin ausgezogen, während Monobenzylamin im Wasser gelöst bleibt. Es wird mit Ätznatron ausgesalzen, mit Benzol ausgeschüttelt und in dieser Lösung mit α-Naphtochinon nachgewiesen. Den Verdunstungsrückstand der ersten Benzollösung löst man unter Erwärmen in Schwefelsäure mit 2 Teilen Wasser, so dass einzelne Tröpfchen ungelöst bleiben. Nach Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser schüttelt man mit ein wenig Natriumkarbonat und mit Benzol. Ist Tribenzylamin zugegen, so fällt der Verdunstungsrückstand des abgehobenen Benzols kristallinisch aus. Bestätigung durch das Nitrat und das Ferrocyanid. Stellt sich nach mehrmaligem Zusatz von Natriumkarbonat und Benzol ein öliger Rückstand ein, mit spärlichen Kriställchen, so führt nochmaliges Ausschütteln nach reichlichem Zusatz von

Natron zu einer Lösung von Dibenzylamin, nachzuweisen durch die Stäbchenform der Ferrocyanverbindung.

5. Diamine. Sie gehen mit Wasserdampf nur in geringer Menge über, sind fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol.

a) Phenylendiamine. Aus einer Lösung der Chlorhydrate kann das Orthodiamin durch Zusatz von Alloxan oder Alloxantin und Natriumazetat als Chinoxalin abgeschieden werden (M. A. III, 12). Zuerst entstehen gelbe Körner, später erscheinen an ihrer Stelle gelbe Spiesse. Wachsen sie nicht weiter, so wird die Mutterlauge abgezogen und mit Isobutylalkohol und viel Kaliumkarbonat ausgeschüttelt. Die abgehobene Lösung wird mit Salzsäure abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Natriumsulfat auf p-Diamin geprüft, dessen Sulfat (löslich in 700 Teilen Wasser) in dünnen, oft muschlig gebogenen und sternförmig verwachsenen Blättchen kristallisiert. Es scheidet sich, wie Chininsulfat, langsam ab, ist auch, wie dieses, in freien Säuren leicht löslich und aus verunreinigten Lösungen schwierig zur Kristallisation zu bringen. War die alkoholische Lösung stark violett gefärbt, so wird man auch mit Aussäen nicht viel erreichen, man tut dann am besten, mit Natriumkarbonat abzudampfen und die Basen durch Sublimation zu reinigen. Zur weiteren Identifizierung kann dienen: die Farbenreaktion mit Tannenholz oder Zeitungspapier. Orthodiamin färbt orange, m-Diamin färbt gelbbraun, p-Diamin ziegelrot, ohne Kondensationsmittel. Ferner ist charakteristisch für p-Diamin die Oxydation zu Benzochinon und die weniger einfache, aber vollkommen beweisende Kondensation mit Anilin zu Phenosafranin. Hierfür löst man mit zwei Teilen Anilin in verdünnter Salzsäure, dampft ab, löst in viel Wasser und oxydiert mit 3 Teilen Bichromat, in drei bis vier Portionen einzutragen. Die Masse wird blaugrün, in der Wärme violett. Man kocht nun mit 2 Teilen Calciumkarbonat, bis das Violett in Rot übergegangen ist, dampft ab, zieht mit heissem Wasser aus, engt ein und fällt in Siedhitze mit einem Tröpfchen Salzsäure. Es entstehen monokline Stäbchen von 40 μ, axial rot, basal gelb. Im Spektrum stark verdünnter Lösungen zeigt sich ein breiter Absorptionsstreifen vom Grün bis zum Dunkelblau.

Für m-Diamin kann neben der Farbenreaktion durch Diazotieren Bromierung zur Anwendung kommen. In stark verdünnten Lösungen von p-Diamin bringt Bromlösung nur eine violette Färbung hervor, während in Lösungen von m-Diamin, auch bei weit getriebener Ver-

dünnung, ein violetter, pulveriger Niederschlag entsteht, der bald kristallinisch wird. Man verwende nur so viel Bromlösung, dass ein violettes Wölkchen entsteht, und löse dies durch Erwärmen. Es bilden sich alsdann blassviolette Blättchen und Kreuze von 30 μ, an den Rändern gelappt und gezahnt.

b) Diamidophenole. Werden gemischte Lösungen der Chlorhydrate von Diamidophenol und Diamidoresorzinol mit Natriumkarbonat und Isobutylalkohol geschüttelt, so nimmt dieser das Diamidophenol auf. Es wird in saurer Lösung durch Ferrichlorid karminrot gefärbt, Diamidoresorzinol violettblau. Die Diamidonaphtole geben unter gleichen Umständen auskristallisierende Naphtochinone.

c) Benzidingruppe. Die freien Basen sind schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Isobutylalkohol. Schwer löslich in Wasser sind die Sulfate, fast unlöslich in kaltem Wasser die blauen Chromate und Ferricyanverbindungen. Werden mit Essigsäure angesäuerte Lösungen der Chlorhydrate mit Kaliumdichromat oder mit Kaliumferricyanid versetzt, so scheiden sich violette Kriställchen weniger schwer löslicher, saurer Verbindungen ab. Mit Kaliumferricyanid gibt Benzidin unter diesen Umständen sehr bald kleine Rauten und Sternchen (20—30 μ), Dianisidin gibt merklich träger Nadeln von 50—80 μ, von Tolidin erhält man nach langem Abwarten Sterne und Gitter von schwärzlichen, violett umrandeten Stäben, die 600 bis 800 μ messen. Alle diese Gebilde werden auf Zusatz von Natriumazetat blau. Fällt man verdünnte Lösungen der Chlorhydrate mit Natronlauge und giesst die trübe Flüssigkeit auf Objektträger, die man vorher mit Impfstreifen versehen hat (durch Zerdrücken und Ausstreichen einzelner Kriställchen mit einer Messerklinge und Abblasen des Staubes), so stellt sich heraus, dass bei Benzidin die Impfstreifen unverändert bleiben, weil der Niederschlag augenblicklich kristallinisch wird, dass bei Dianisidin sich Nadeln ansetzen, alsbald aber auch der gesamte Niederschlag in Nadeln von 300 μ umgewandelt ist, dass bei Tolidin hierüber viel mehr Zeit vergeht und inzwischen ein grosser Teil des Niederschlages sich in Gestalt rechteckiger Tafeln (150 μ) auf den Impfstreifen festgesetzt hat. Hieraus folgt von selbst die Möglichkeit, Tolidin und Dianisidin neben Benzidin nachzuweisen. Zum Schluss mögen hier einige Bemerkungen über Spalten von Azofarbstoffen Platz finden. Das Spalten geht leicht von statten, wenn man rauchende Salzsäure und eine reichliche Menge feiner Zinnspäne (durch Schaben mit einem Messer erhalten) anwendet. Der Zer-

fall der Farbstoffe macht sich erst nach längerem Erwärmen bemerklich und schreitet dann schnell fort, so dass es den Anschein hat, als ob hierbei das Stannochlorid beteiligt wäre. Fällung der Benzidinbasen als Sulfate oder Chromate hat grosse Schwierigkeiten wegen der gleichzeitig gebildeten Amido- oder Diamidosulfosäuren. Am leichtesten kommt man zum Ziel, wenn man mit einem Überschuss von Natriumkarbonat kocht und heiss filtriert. Nach zwei Stunden pflegen schöne Blättchen und Nadeln abgeschieden zu sein, der Rest der Benzidinbasen ist mit Isobutylalkohol auszuschütteln.

6. Phenylhydrazine, Naphtylhydrazine. An Basizität steht obenan Phenylhydrazin, ihm schliesst sich an Naphtylhydrazin, dann folgt Methylphenylhydrazin und in grösserem Abstande Benzylphenyl- und Diphenylhydrazin. Dem entsprechend werden aus mit Essigsäure angesäuerten Lösungen der Chlorhydrate nicht aufgenommen Phenylhydrazin und Naphtylhydrazin, Methylphenylhydrazin wird teilweise, Benzylphenylhydrazin und Diphenylhydrazin werden fast vollständig aufgenommen. Nach Zusatz von Natriumkarbonat ist Phenylhydrazin nicht mit Petroläther (Scheidung von Anilin), dagegen leicht mit Benzol auszuschütteln und auf diesem Wege von o-Phenylendiamin zu trennen. Mit Brenztraubensäure geben kristallinische Niederschläge: o-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, Naphtylhydrazin, Diphenylhydrazin, amorphe Niederschläge: Methyl- Benzyl- und Benzoylphenylhydrazin.

Phenylhydrazin ist vorzüglich gekennzeichnet durch seine Reaktionen mit Furfurol (M. A. III, 23) und mit Chloralhydrat. Auf Zusatz von Natriumazetat zu gemischten Lösungen von Chloralhydrat und Phenylhydrazinchlorhydrat fallen farblose Tröpfchen, die sich alsbald zu langen Nadeln (700 μ) umbilden. Dieselben sind anfangs farblos, optisch negativ, recht stark polarisierend, mit gerader Auslöschung, nach einigen Minuten sind sie gelb, nach einigen Stunden dunkelbraun. Mit den übrigen Gliedern dieser Gruppe erhält man nur Tröpfchen. Diphenylhydrazin und Naphtylhydrazin können durch Messung der Kristalle unterschieden werden, welche sie mit Brenztraubensäure liefern. Diphenylhydrazin gibt Stäbchen (100 μ), welche doppelt so lang sind wie die, welche man mit Naphtylhydrazin erhält. p-Nitrophenylhydrazin ist vor allen anderen ausgezeichnet durch die Kristallisationsfähigkeit seiner Verbindungen mit Azetaldehyd, Azeton und Akroleïn.[1])

[1]) Chemiker-Zeitung 1903, No. 90.

Anhangsweise sei hier als unterscheidende Reaktion von Semikarbazid erwähnt, dass es, im Gegensatz zu den Hydrazinen der aromatischen Reihe, mit einkernigen Chinonen vorzüglich kristallisierende Kondensationsprodukte liefert.

B. Heterozyklische Basen.

1. Pyridin und seine Homologen. Zur Trennung von Ammoniak mache man zwei Drittel des Basengemisches mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer, füge von dem Rest so viel zu, dass die Farbe des Lackmus von rot in violett übergeht und destilliere die Pyridinbasen ab, wobei man von Zeit zu Zeit die Farbe von rot auf violett zurückführt. War viel Ammoniak zugegen, so muss die Arbeit mit dem Destillat wiederholt werden. Pyrrol und Indol können in Gegenwart von freier Schwefelsäure überdestilliert werden. Man nehme nicht mehr Säure als nötig ist, um Lackmus entschieden rot zu färben, und destilliere unter vermindertem Druck, um die Bildung von Pyrrolrot zu verhindern.

Pyridin ist vor seinen Homologen ausgezeichnet durch die Kristallisationsfähigkeit seines Jodierungsprodukts (M. A. III, 29), welche schon durch einen geringen Gehalt von Pikolinen in auffallendem Maſse vermindert wird. Ein kleiner Zusatz von Jodiden der Alkalimetalle beschleunigt die Umwandlung des amorphen Niederschlages zu Nadeln von Trijodpyridin, ein grosser Überschuss von Jodnatrium oder Jodwasserstoff hält das Jodpyridin in Lösung. Ein Überschuss von Jod bringt dann Fällung hervor. In schwierigen Fällen füge man also zu einer Lösung in Salpetersäure kleine Zusätze von Jodid und Nitrit. Um das Pyridin in erforderlicher Reinheit abzuscheiden, kann man mit verdünnter Natronlauge destillieren und den ersten Anteil des Destillats wiederholt mit kleinen Mengen Benzol schütteln, wobei fast alles Pyridin im Wasser gelöst bleibt. Oder man kocht am Rückflusskühler mit Kaliumpermanganat, destilliert die Hälfte des Filtrats ab und schüttelt aus dem Destillat den letzten Rest der Pikoline mit Benzol aus.

Für die Homologen des Pyridins fehlt es an guten Reaktionen, hier wird man weder mit Kaliumferrocyanid noch mit Merkurichlorid noch auch mit Platinchlorid viel ausrichten. Man kann zunächst durch Destillation des Basengemisches mit Wasser eine annähernde Trennung anstreben, wie weiter oben für Anilin und dessen Homologe (A, 1) angegeben ist, und ist weiterhin hauptsächlich auf die Oxydation zu Pyridin-

karbonsäuren angewiesen. Die Oxydierbarkeit ist ausserordentlich verschieden. Ein von Dr. Schuchardt bezogenes Kollidin wurde durch Schütteln mit Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur binnen weniger als einer Minute zu Berberonsäure oxydiert, während symmetrisches Kollidin (synthetisch) erst bei Siedhitze reagierte und zu seiner Oxydation eben so viel Zeit erforderte wie β-Pikolin. Auch das Verhalten der Pikoline ist sehr verschieden. Die Oxydation von α-Pikolin geht so viel schneller vor sich als die von β-Pikolin, dass man davon für die annähernde Trennung Gebrauch machen kann. Man kocht am Rückflusskühler mit einer unzureichenden Menge von Permanganatlösung und destilliert aus dem Filtrat den nicht angegriffenen Anteil der Basen ab. Im Rückstand findet man vorwiegend Pikolinsäure, im Destillat, nach andauerndem Kochen mit Permanganat, Nikotinsäure mit wenig Pikolinsäure. Um das lästige Stossen zu vermindern und möglichst unschädlich zu machen, kann man Stückchen Nickeldraht zufügen und ein langes Glasrohr als Luftkühler aufsetzen. Für die Bestimmung der Pyridinkarbonsäure sei auf M. A. IV, 123, 124 verwiesen. Durch Form, Farbe und Dichroismus der Kupfersalze wird α- und β-Karboxyl, durch Reaktion mit Kadmiumazetat wird γ-Karboxyl angezeigt. Polykarbonsäuren liefern mit Cäsium Doppelsalze, wenn α-Karboxyl vorhanden ist, die Kombination α—β führt zu Cäsium-Kupfer-, die Kombination α—γ zu Cäsium-Kadmium- oder Cäsium-Zink-Doppelsalzen.

2. Chinolin und seine Homologen. Die Chinolingruppe ist in vorzüglicher Weise gekennzeichnet durch ihre Ferrocyanverbindungen, deren gelbbraune Kriställchen sich auf rhomboëderähnliche Körper mit einem spitzen Flächenwinkel von 70^0 zurückführen lassen. Die Kleinheit und Schwerlöslichkeit der Kristalle macht Fällung aus heissen, verdünnten Lösungen nötig, um so mehr, da Umkristallisieren auf dem Objektträger wenig nützt. Am besten bringt man auch das Reagens als heisse, stark verdünnte Lösung zur Anwendung. Die Pyridinbasen bleiben unter diesen Verhältnissen in Lösung. Chinolin liefert bräunlichgelbe Kuboide von 50 μ, Lepidin mehr braun gefärbte, dreimal so klein, Chinaldin gelbe Kuboide von 30 μ, mit einem Überschuss der Base Kreuze, die zwanzigmal so gross werden können. Von o-Toluchinolin erhält man orangefarbene Kuboide und Kreuze (70 μ), von p-Toluchinolin ähnliche schwefelgelbe Kriställchen, doppelt so gross. Einzelne dieser Basen sind auch durch ihre Chloroplatinate gekennzeichnet, vor allen das Chinaldin. Es ist hierbei zu beachten, dass Platinlösung im Über-

schuss zur Verwendung kommen muss, denn nur unter dieser Bedingung kommt das Chloroplatinat des Chinaldins mit der kennzeichnenden blassroten Farbe zum Vorschein. Isochinolin ist sowohl mittels Kaliumferrocyanids als auch mittels Platinlösung leicht von Chinolin zu unterscheiden.

3. Hydrochinolin. Wie Piperidin ist Tetrahydrochinolin mit Wasserdampf überzudestillieren und, nach Aussalzen, mit Benzol aus dem Destillat auszuschütteln. Mit Chloranil versetzt lässt die Benzollösung von Tetrahydrochinolin bei dem Verdunsten blaue Tropfen zurück, während Piperidin unter denselben Umständen grüne Stäbchen gibt (M. A. III, 38). Mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure zeigt Tetrahydrochinolin das typische Verhalten der Chinolinbasen (Rechtecke und Sechsecke, 50 μ, dunkelgelb), während Piperidin doppelt so grosse, farblose, oktaëderähnliche Kristalle liefert, die zwischen gekreuzten Nikols als Drillinge erscheinen. In salzsaurer Lösung wird Tetrahydrochinolin durch Ferrichlorid oxydiert, setzt man zugleich Merkurichlorid zu, so scheiden sich Nadeln und Garben eines durch Eisen lichtrot gefärbten Chloromerkurats ab.

4. Oxychinoline und deren Derivate. Im Gegensatz zu den bis hierher aufgeführten Basen der Chinolingruppe sind die Oxychinoline feste Körper und, mit Ausnahme des o-Benz-Oxychinolins, mit Wasser nicht überzudestillieren. In Natronlauge lösen sie sich nach Art der Phenole und können aus diesen Lösungen durch einen Überschuss von Ammoniumkarbonat wieder in Freiheit gesetzt werden. Karbostyril ist alsdann leicht an der Form seiner Kristalle zu erkennen. Es bildet Garben dünner Nadeln, die leicht umzukristallisieren und dann schon mit unbewaffnetem Auge wahrzunehmen sind. Seine Reaktionen mit Kaliumferrocyanid und mit Platinchlorid haben Ähnlichkeit mit denen des Chinaldins. o-Benz-Oxychinolin kann mit Wasser überdestilliert werden, auf Zusatz von Salzsäure färbt das Destillat sich gelb. Setzt man zur Lösung des Chlorhydrats Kupriazetat und fügt noch Natriumazetat hinzu, so erfolgt Abscheidung von gelben Nädelchen einer Kupferverbindung, die aus Wasser umkristallisiert werden kann. Die Reaktion ist empfindlich und charakteristisch. Die Ferrocyanverbindung gleicht der des o-Toluchinolins. p-Benz-Oxychinolin ist weder durch seine Kristallform noch durch Metallverbindungen in gewünschtem Maſse gekennzeichnet, dagegen tritt an den Kristallen ihrer Ferrocyanverbindung,

die bis 150 μ anwachsen, eine abweichende Färbung auf, ein grauliches Braun, welches ein gutes Kennzeichen abgibt.

Von hydrierten Oxychinolinen ist Kairin durch die Kristalle der freien Base gekennzeichnet, quadratische Täfelchen (30—50 μ) mit Polarisationskreuz, Thallin durch die grünen Sterne und Gitter, welche in angesäuerten Lösungen des Chlorhydrats auf Zusatz von Ferrichlorid und Merkurichlorid entstehen (M. A. III, 41, 43).

5. Amidochinoline. Akridine. Amidochinoline sind gekennzeichnet durch das getrennte Funktionieren des tertiären Stickstoffatoms, welches sie befähigt, in derselben Weise wie Chinolin mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure zu reagieren, und der primären Amidogruppe, welche Diazotierung und Koppelung mit β-Naphtol gestattet.

Akridine sind neben Chinolin und seinen Homologen an der gelben oder orangeroten Farbe ihrer schön kristallisierenden Chloromerkurate zu erkennen. Trennung von Chinolin ist durch fraktionierte Destillation mit Wasser nicht zu erreichen und ebensowenig durch fraktionierte Fällung mit Alkali und Ausschütteln, dagegen gelingt sie in recht befriedigender Weise durch Fällung als Akridinsulfit. Die Lösung der gemischten Chlorhydrate wird bis zu bleibender Trübung mit Natriumkarbonat versetzt, dann wird ein Überschuss von Natriumbisulfit zugefügt. Die Kristallisation des Akridinsulfits, welches sich in blassgelben Blättern und Spiessen abscheidet, kann durch Aussäen beschleunigt werden. Die Lösung ist dann nach einigen Minuten entfärbt.

C. Alkaloide.

1. Alkaloide, die mit Wasser überdestilliert werden können: Koniin, Nikotin, Sparteïn. Atropin geht nur spurenweise über. Ein milchiges, in der Kälte sich klärendes Destillat weist auf Sparteïn. Aus dem Destillat nimmt Petroläther Sparteïn und den grössten Teil des Nikotins auf, nebst wenig Koniin. Nach Aussalzen mit Ätznatron kann mit Benzol das Koniin vollständig ausgeschüttelt werden. Es wird in dieser Lösung mit Chloranil nachgewiesen (M. A. III, 48). Mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure reagiert es wie Piperidin, liefert aber anders geformte Kristalle, gestreckte Sechsecke von 400 μ.

Nikotin ist als Bromoplatinat oder als Jodoplatinat nachzuweisen (M. A. III, 50). Die letzt genannte Reaktion ist ausserordentlich empfindlich.

Sparteïn ist als Ferrocyanverbindung abzuscheiden und zu erkennen. Zunächst entsteht ein pulveriger Niederschlag, in welchem sich durchscheinende Knollen der normalen Ferrocyanverbindung bilden können. Mit einem Überschuss der Reagenzien kommt die charakteristische saure Verbindung zur Abscheidung, die jedoch recht lange auf sich warten lassen kann, wegen Neigung zu übersättigten Lösungen. Durch Impfen erhält man alsdann farblose Rauten (spitzer Winkel 87°), andernfalls grosse Kreuze und Gitter. Gelindes Erwärmen fördert die Kristallbildung.

2. Nicht flüchtige, in Wasser leicht lösliche Alkaloide: Atropingruppe, Pilokarpin, Cytisin, Kokaïn, Ekgonin. Von Opiumbasen gehört hierher das Kodeïn und durch Neigung zu Übersättigung können sich einschleichen: Narceïn, Chinamin, Konchinamin, Bruzin und Berberin.

Alle hierher gehörigen Alkaloide lassen sich ohne Schwierigkeit sublimieren und erleiden dabei keine erhebliche Zersetzung. Werden die Sublimate durch Erwärmen mit einem Tröpfchen Wasser zum Teil gelöst, so kristallisieren nicht, auch nicht nach Impfung: Pilokarpin und Ekgonin. Durch Impfen sind zum Kristallisieren zu bringen: Cytisin und Tropin. Weniger löslich (durch Natriumkarbonat zur Abscheidung und Kristallisation zu bringen) sind die Alkaloide der Atropingruppe, das Kokaïn und das Kodeïn.

Weiter gehende Trennung ist durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln zu erreichen. Man hat hierbei als Fällungsmittel Natriumkarbonat zu verwenden, da Ätznatron Spaltung von Atropin veranlassen könnte. Petroläther nimmt Kokaïn auf, weiter nachzuweisen durch Kristallisation und durch Reaktion mit Kaliumferrocyanid und mit Platinchlorid. Durch Schütteln mit Benzol werden in Lösung gebracht: Pilokarpin, Tropin, die Basen der Atropingruppe und Kodeïn. Pilokarpin gibt unter denselben Bedingungen wie Sparteïn eine charakteristische Ferrocyanverbindung. Es entstehen farblose, rechtwinklige Tafeln (120 μ), an denen eine Ecke abgestumpft ist, so dass sie den Umriss eines Hammereisens bekommen. Von Tropin wird man nur ausnahmsweise Kristalle der ziemlich löslichen Ferrocyanverbindung zu Gesicht bekommen, farblose Nadeln, bis 2 *mm* lang. Eine brauchbare Reaktion bietet das Jodoplatinat, das in schwarzen Nadeln und Stäbchen von 50—60 μ kristallisiert. In Lösungen von Atropin, Daturin und Hyoszyamin ist die Reaktion mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure recht empfindlich, sie liefert farblose, rechtwinklige Stäbe von 60—80 μ, die zu X-förmigen

Gebilden auswachsen, in der Art wie Morphinkristalle. Wie bei den entsprechenden Reaktionen auf Sparteïn und Pilokarpin tritt auch hier Übersättigung auf, und da zeigt sich, wie auch bei der Fällung der freien Basen durch Alkali, dass man durch Impfen mit Atropin in Lösungen von Daturin und Hyoszyamin Kristallisation zuwege bringen und umgekehrt mit Daturin oder Hyoszyamin amorphe Fällungen von Atropin in Kristalle umwandeln kann. Sind diese drei Alkaloide nicht identisch, so stehen sie einander jedenfalls sehr nahe, noch näher bei einander als Cinchonidin und Homocinchonidin. Kodeïn gibt keine kristallisierende Ferrocyanverbindung, dafür gibt es, im Gegensatz zu Atropin, charakteristische Kristalle von Chloromerkurat und Thiocyanat (M. A. III, 79). Will man noch Jodierungsprodukte heranziehen (von Kodeïn dichroitisch, von Atropin nicht dichroitisch), so nehme man für die Fällung des Kodeïns wenig Jod und viel Natriumjodid. Der rotbraune Niederschlag bildet sich dann in kurzer Zeit zu Kristallen von Trijodkodeïn um. Daneben erscheinen Nadeln von Kodeïnjodhydrat, lichtgelb gefärbt.

Durch Schütteln mit Chloroform wird Cytisin in Lösung gebracht. Mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure reagiert es unter denselben Bedingungen und ebenso empfindlich wie Pilokarpin. Die Kristalle der Ferrocyanverbindung sind quadratische Tafeln und daraus aufgebaute Kreuze und Knollen, bis 600 μ messend. Sie sind farblos, schwach polarisierend wie von Pilokarpin. Ekgonin ist nach reichlichem Zusatz von Kaliumkarbonat mit Isobutylalkohol auszuschütteln. Es gibt weder mit Kaliumferrocyanid noch mit Merkurichlorid noch auch mit Platinchlorid brauchbare Reaktionen. Setzt man aber neben Platinchlorid einen Überschuss von Natriumjodid zu, so erhält man eine Reaktion, die an Empfindlichkeit und an Zuverlässigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Unter Entfärbung der roten Flüssigkeit scheiden sich schwarze Würfel und Stäbchen ab, die man auf den ersten Blick für Kristalle von Kupfertripelnitrit halten könnte. Durch Umkristallisieren können sie leicht auf 50 μ gebracht werden.

3. Schwer lösliche Basen, fällbar durch Natriumkarbonat, löslich in Natronlauge, aus der alkalischen Lösung durch Natriumbikarbonat oder durch Ammoniumkarbonat abzuscheiden. Hierher gehören: Morphin, Apomorphin, Kupreïn. Man dampfe die alkalische Lösung mit Ammoniumkarbonat ab, löse den Rückstand in Wasser und schüttele mit Benzol Apomorphin und Kupreïn aus. Der Verdunstungsrückstand

der Benzollösung wird mit Salzsäure abgedampft und in der Lösung der Chlorhydrate das Kupreïn mit Platinchlorid nachgewiesen (M. A. III, 115). Apomorphin liefert mit fast allen Reagenzien amorphe Niederschläge. Mit Jodnatrium kann man gut ausgebildete, monokline Prismen erhalten, Kristallen von Chinidinjodhydrat ähnlich. Bleibt die Kristallbildung ungebührlich lange aus, so helfe man sich mit Impfen. Morphin wird mit Isobutylalkohol ausgeschüttelt. Treibt man das Abdampfen des Isobutylalkohols nicht bis zum völligen Austrocknen, so kann der Rückstand durch Kochen mit Wasser zu gut entwickelten Morphinkristallen umgebildet werden.

4. Seltenere Opiumbasen, schwer löslich, durch Natriumkarbonat fällbar, nicht löslich in Natronlauge: Narceïn, Narkotin, Papaverin, Thebaïn. Die Basizität nimmt vom Narceïn bis zum Thebaïn zu. Narceïnchlorhydrat wird durch Abdampfen und Wiederauflösen zum grossen Teil zersetzt. Narceïn löst sich in 1300 Teilen Wasser, es scheidet sich träge in haarförmigen Kristallen am Rande der Probetropfen ab. Durch Räuchern mit Jod oder durch Erwärmen mit verdünnter Jodlösung werden die Kristalle blau, stark dichroitisch. Der Versuch gelingt auch mit Lösungen, die mit Natriumazetat und wenig Essigsäure versetzt sind. Narceïn löst sich nicht in Benzol, es kann mittels dieses Lösungsmittels isoliert werden, wenn es sich neben anderen der oben genannten Opiumbasen abgeschieden haben sollte. Narkotin scheidet sich aus Lösungen des Chlorhydrats, die mit Natriumazetat versetzt sind, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei gelindem Erwärmen schnell ab, in schiefwinkligen Stäben und Sternen (M. A. III, 81). Es löst sich leicht in Benzol. Papaverin kann durch Erwärmen von Lösungen des Azetats abgeschieden werden, erfordert jedoch zu vollständiger Abscheidung anhaltendes Kochen. Hat man Narkotin abgeschieden, so setze man zunächst der Mutterlauge Natriumkarbonat zu, bis zu schwacher, bleibender Trübung, erwärme, verreibe ausgeschiedene Papaverinkristalle und erwärme, unter Ergänzung des Wassers, mehrmals bis zum Aufkochen. Der grösste Teil des Papaverins haftet nun fest am Glase. Man zieht die Mutterlauge ab, wäscht mit einigen Tropfen Wasser aus und sieht nach, ob Haare von Narceïn mit dem Papaverin abgeschieden sind. Ist dies der Fall, so hat man zu trocknen und das Papaverin mit Benzol auszuziehen. Auch wenn die Menge des Alkaloids so klein ist, dass die Bestimmung nach der Kristallform unsicher bleibt, wird man immer noch mit dem Chloromerkurat zum

Ziele kommen (M. A. III, 84). Um Thebaïn aufzusuchen, hat man Mutterlauge und Waschwasser vom Papaverin abzudampfen, den Rückstand mit Wasser auszuziehen, wobei etwas Narceïn und Papaverin zurückzubleiben pflegen, und aus der eingeengten Lösung das Thebaïn mit Natronlauge abzuscheiden. Jodieren führt zu einer Reaktion (M. A. III, 81), eben so schön wie bei Narceïn, aber leider nicht entfernt so zuverlässig.

5. Fällbar durch Natriumkarbonat, nicht fällbar durch Natriumbikarbonat: Strychnin, Bruzin, Veratrin. Die Kennzeichnung ist nicht scharf, da auch stark verdünnte Lösungen von Narkotin, Berberin und von mehreren Chinaalkaloiden nicht sogleich durch Natriumbikarbonat gefällt werden, und in Lösungen von Strychnosalkaloiden ein reichlicher Zusatz von Bikarbonat nach längerer Zeit ebenfalls einen Niederschlag hervorbringt.

Um Strychnin neben viel Bruzin nachzuweisen, bleibt die Fällung mit Platinchlorid in Gegenwart freier Salzsäure (M. A. III, 73) das sicherste Verfahren. Alle Trennungsmethoden haben nur annähernde Resultate gegeben. Durch Kochen von Lösungen der Azetate (besser der Formiate) kann Strychnin in Kristallen abgeschieden werden, mit Sicherheit aber nur dann, wenn mehr als 20 % davon zugegen sind. Mit dem Vorherrschen des Bruzins wird das Auskristallisieren des Strychnins verzögert, um schliesslich, bei etwa 3 % Strychnin, ganz auszubleiben. Durch Fällung als Chromat wurden stets Gemenge erhalten, durch Fällung als Ferrocyanverbindung Kristallgebilde, deren Form auf Strychnin schliessen liess, die aber dennoch viel Bruzin enthielten. Kristallisation der Nitrate kann durch Zusatz von Kaliumnitrat und Aussalzen mit Natriumchlorid auch in ziemlich verdünnten Lösungen erzwungen werden. Ist Bruzin stark vorherrschend, so erscheinen hierbei zuerst Tafeln von Bruzinnitrat und erst viel später kommen dazwischen Nadeln und Büschel von Strychninnitrat zum Vorschein.

Muss man also auf die Trennung verzichten, so steht an Empfindlichkeit die Reaktion mit Platinlösung obenan. Ihre Empfindlichkeit kann noch gesteigert werden, wenn man in Betracht zieht, dass zuerst Bruzinchloroplatinat zur Abscheidung kommt, und demgemäſs mit fraktionierter Fällung vorgeht. Ist sehr wenig Strychnin zugegen, so kann es vorkommen, dass sein Chloroplatinat erst in der letzten Fraktion, nach etwa zwei Stunden, zur Abscheidung gelangt, dann aber auch in recht grossen, gut ausgebildeten Kristallen, die weder mit Kristallen

von Bruzinchloroplatinat noch mit solchen von Kalium- oder Ammoniumchloroplatinat verwechselt werden können.

Bruzin neben Strychnin nachzuweisen macht viel weniger Schwierigkeit. Meistens führt schon die Entstehung eines hochroten Randes bei dem Einengen mit einem Tröpfchen Salpetersäure auf die Spur und weiter die Stäbe und Fächer seines Chloroplatinats, die sich bei dem Einengen verdünnter Lösungen am Rande festsetzen. Eine auffallende und auch recht empfindliche Reaktion erhält man mit dem blauen (wasserfreien) Doppelsalz von Bruzinthiocyanat und Kobaltothiocyanat, das schön und willig kristallisiert. Analoge, blaue Doppelsalze sind mit Strychnin, Veratrin und mehreren Chinabasen darzustellen, allein alle diese fallen flockig aus und sind nicht zum Kristallisieren zu bringen. Versetzt man eine nicht allzu verdünnte Lösung der gemischten Chlorhydrate von Strychnin und Bruzin mit Kobaltlösung bis zu eben sichtbarer, rötlicher Färbung und fügt nun Ammoniumthiocyanat im Überschuss zu, so erfolgt ein blauer, amorpher Niederschlag, nach einer halben Minute beginnt die Umbildung zu monoklinen, blauen Pyramiden und Kristalldrusen des Bruzindoppelsalzes, und zwischen diesen finden sich farblose, dünne Stäbe und Garben von Strychninthiocyanat ein. Noch auffallender gestaltet sich der Versuch, wenn man ausgewaschenes, amorphes Strychnindoppelsalz in einem Wassertropfen mit Bruzinthiocyanat zusammenbringt und flüchtig erwärmt, um die Wechselwirkung einzuleiten. Man sieht dann die dicken Prismen und Knollen von Bruzinthiocyanat blau werden und blaue, pyramidale Auswüchse bekommen, in dem Maſse, wie der amorphe, blaue Niederschlag verschwindet und farblosen Stäbchen von Strychninthiocyanat Platz macht.

V e r a t r i n kommt in zweierlei Form in den Handel, amorph und als kleine Prismen (Cevadin, Veratrin von M e r c k). Beide Varietäten geben mit allen gebräuchlichen Reagenzien Niederschläge, die weder durch Form noch durch Farbe charakteristisch sind. Bei dem Einengen mit verdünnter Salzsäure zeigte kristallisiertes Veratrin einen rein violetten, amorphes Veratrin einen mehr rötlichen Rand und darum einen schmäleren, gelben Saum. Liess dies Verhalten auf Beimengungen in dem amorphen Veratrin schliessen, so war dies noch mehr der Fall mit dem Verhalten bei dem Sublimieren. Kristallisiertes Veratrin gab ein einheitliches Sublimat, das mit Wasser nicht zum Kristallisieren zu bringen war, sich in Salzsäure leicht löste und bei dem Einengen dieser Lösung den für Veratrin charakteristischen, violetten Saum zeigte. Von amorphem

Veratrin wurden nach einander zwei verschiedene Sublimate erhalten. Der erste Beschlag war durch Erwärmen mit Wasser zum Kristallisieren zu bringen, dabei entstanden kleine, farblose Pyramiden (50 μ) und längere, farblose Nadeln und Büschel (500 μ). Beide Arten Kristalle lösten sich nicht in Säuren, kamen im Gegenteil auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in grösserer Anzahl zum Vorschein. Das zweite Sublimat kristallisierte nicht, mit Salzsäure zeigte es dasselbe Verhalten, wie das Sublimat von kristallisiertem Veratrin.

Anhangsweise sei hier noch das Berberin erwähnt, weil es in verdünnten Lösungen der Fällung durch Bikarbonat entgehen kann. Es ist hier, und auch neben den leicht löslichen Alkaloiden, leicht an der gelben Farbe der in Nadeln kristallisierenden Base und des ebenfalls gelben und nadelförmig kristallisierenden Chlorhydrats und Nitrats zu erkennen (M. A. III, 63).

6. Chinabasen, fällbar durch Natriumkarbonat, aus nicht zu verdünnten Lösungen (1 : 100) auch durch Natriumbikarbonat. Hierher gehören: Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Durch fraktionierte Sublimation erhält man im ersten Beschlage Cinchonin und Cinchonidin. Das Cinchonidin ist fast immer durch Erwärmen mit Wasser zum Kristallisieren zu bringen, vornämlich am Rande der Tropfen, weniger leicht und sicher das schwer lösliche und kleinkristallinische Cinchonin. In zweifelhaften Fällen muss man zu fraktionierter Fällung aus stark verdünnter Lösung der Chlorhydrate greifen (M. A. III, 104). Der zweite Beschlag, in welchem Chinin und Chinidin vorherrschen, ist schwierig, und nur soweit Chinidin zugegen ist, zum Kristallisieren zu bringen. Man sucht zunächst das Chinin als Sulfat oder als Oxalat abzuscheiden, danach das Chinidin als Jodhydrat (M. A. III, 101, 103). Zur Bestätigung und Ergänzung des Befundes kann man Fällungs- und Lösungsmittel neben einander anwenden. Die Art und Weise des Arbeitens soll an zwei Aufgaben gezeigt werden.

a) Gegeben gemengte Chinabasen, aus einem Auszug von Chinarinde (Chinetum de Vrij), Chinin vorherrschend. Man lasse, nach M. A. III, 101, Chininsulfat auskristallisieren, verdünne die Mutterlauge mit dem Waschwasser, fälle daraus die Alkaloide mit einem Überschuss von Natronlauge und schüttele mit so viel Benzol, dass ungefähr der dritte Teil des Niederschlages in Lösung geht. Emulsionsbildung kann durch Zentrifugieren überwunden werden. In dem Benzol sind gelöst: Chinidin, Chinin und wenig Cinchonidin, Spuren von Cinchonin. Man

lasse einige Tropfen auf demselben Fleck eines erwärmten Objektträgers verdampfen, breite auf dem harzähnlichen Rückstand eine dünne Schicht Wasser aus und prüfe mit einem Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure auf Chinin. Ist nach wiederholtem Zusatz von Säure der grösste Teil in Lösung gegangen, so setze man einen Tropfen der Benzollösung hinzu, welcher reichliche Abscheidung von Chininsulfat hervorbringen und, falls viel Chinidin zugegen ist, in der Regel auch stark polarisierende, rhombische Täfelchen von Chinidin zurücklassen wird. Gleichzeitig entstandene Nadeln von Cinchonidin sind nicht mit Sicherheit von Chininsulfat zu unterscheiden. Wird das Chinidin bei diesem Versuch nicht gefunden, so fälle man durch weiteren Zusatz der Benzollösung alles Chinin als Sulfat, ziehe die Mutterlauge ab und suche darin das Chinidin als Jodhydrat (M. A. III, 94). Man schüttele nun ein zweites und, wenn nötig, ein drittes Mal mit Benzol, bis die letzte Benzollösung einen geringen Verdunstungsrückstand hinterlässt, und bringe dann den Rest der Basen durch Schütteln mit Chloroform in Lösung. Im Benzol ist hauptsächlich Cinchonidin, im Chloroform Cinchonin gelöst. Bei dem Verdunsten der Lösungsmittel bleiben beide Alkaloide in charakteristischen Kristallen zurück, die durch Aufkochen mit Wasser für die mikroskopische Untersuchung fertig gestellt werden. Zu weiterer Bestätigung kann für Cinchonin die Reaktion mit Kaliumferrocyanid (M. A. III, 98) herangezogen werden.

b) Es liegen Rückstände von der Darstellung von Chininsulfat vor (Chinetum der Chininfabriken). Vorherrschend Cinchonidin. Die Lösung der Chlorhydrate wird mit Ammoniak, bis zu beginnender Trübung, und hiernach mit einem Überschuss von Natriumtartrat unter Reiben des Glases versetzt. Man lasse für die Abscheidung von Cinchonidintartrat und flockigen Tartraten amorpher Basen eine halbe Stunde Zeit, lasse Mutterlauge und Waschwasser durch ein Filter ablaufen und fälle daraus mit einem Überschuss von Alkali ein Gemenge von Basen, worin wahrscheinlich Cinchonin vorherrschen wird. Man schüttelt mit Benzol, das hauptsächlich Chinidin ausziehen wird. Mit der Lösung verfährt man wie unter a). Eine zweite Behandlung mit Benzol nimmt den Rest von Cinchonidin weg, und nun erhält man mit Chloroform eine Lösung, die bei dem Verdunsten gut ausgebildete Kristalle von Cinchonin zurücklässt, von solcher Reinheit, dass die Reaktion mit Kaliumferrocyanid ohne Schwierigkeit zur Anwendung gebracht werden kann.

7. Seltenere Chinabasen. Chinamin, Konchinamin, Chinamidin. Am meisten Schwierigkeit macht Chinamin, weil man für den mikrochemischen Nachweis desselben ganz und gar auf die Kristallisation der freien Base angewiesen ist (M. A. III, 108). Hat man es neben Konchinamin in Lösung, so kann Anreicherung durch Schütteln mit Petroläther erzielt werden, welcher viel Konchinamin und wenig Chinamin aufnimmt. Für Konchinamin ist die Fällung als Jodhydrat der Abscheidung als Nitrat oder als Thiocyanat vorzuziehen, sie erfolgt schneller und wird bei einigem Abwarten vollständig. Das Jodhydrat bildet dicke Prismen von 150 μ, bei schneller Kristallisation Stachelkugeln von 300 μ. Auf Zusatz von Salzsäure lösen sie sich ohne Färbung und ohne Abscheidung von Kristallen eines sauren Jodhydrats, die für Chinidin charakteristisch ist. Ein weiterer Unterschied von Chinidin besteht darin, dass Kaliumferrocyanid in neutralen Lösungen von Konchinamin keine Kristallbildung hervorruft.

Ist neben Chinamin und Konchinamin noch Chinamidin zugegen, so wende man nach einander Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform an. Der Petroläther nimmt hauptsächlich Konchinamin auf, der Tetrachlorkohlenstoff Chinamin und den Rest des Konchinamins, während Chinamidin Chloroform als Lösungsmittel verlangt. Chinamidin ist am besten durch die Schwerlöslichkeit seines Chlorhydrats gekennzeichnet, welches in dicken Nadeln oder Prismen (200 μ) kristallisiert. Bleibt der Niederschlag längere Zeit amorph, so wende man Impfung an. Bei dem Arbeiten mit diesen Basen achte man darauf, dass Chinamin und Konchinamin sehr empfindlich sind gegen das Abdampfen mit starken Säuren. sie können hierdurch bis zur Unkenntlichkeit verändert werden.

Delft, 15. März 1904.

Zwei neue Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung.

Von

Dr. med. H. P. T. Oerum in Kopenhagen.

Über diese Frage liegen sehr viele Arbeiten vor, und doch hat die Sache ihre Schwierigkeiten.

Die angewandten Titriermethoden beruhen auf der Reduktion entweder eines Kupfersalzes oder eines Quecksilbersalzes in alkalischer Auflösung.

Die Kupfermethode.

Am verbreitetsten ist die Titrierung mit der Fehling'schen Lösung. So lange das Material Zuckerwasser ist, bereitet sie dem Laboranten keine Schwierigkeit, aber schon beim Zuckerzusatz zum Urin oder bei einem diabetischen Urin verursacht sie Schwierigkeiten. Selbst für den Geübten kann die Methode unbrauchbar sein, wenn es sich um einen diabetischen Urin normaler Konzentration handelt. Unzählige Modifikationen sind daher vorgeschlagen worden, zum Beispiel von Pavy, oder die komplizierteren Methoden, die dem Zuckergehalt entsprechende Menge des niedergeschlagenen Kupferoxyduls zu bestimmen.

Eine Darstellung oder Kritik dieser Methoden beabsichtige ich nicht zu geben, weise aber auf Pflüger's Abhandlung im »Archiv für die gesamte Physiologie Band **69** (1898) hin.

Die einzige Modifikation, die für den klinischen Gebrauch geeignet scheint, ist die jodometrische Zuckertitrierung.

Diese Methode wurde gleichzeitig von 2 Forschern, nämlich K. B. Lehmann[1]) und E. Riegler[2]), angegeben.

Die Methode ist dieselbe, nämlich dass man die Menge Kupfer titriert, die im Filtrate gefunden wird, nachdem das niedergeschlagene Kupferoxydul abfiltriert ist. Man setzt eine abgemessene Menge Jodkalium zu, nachdem man mit Schwefelsäure sauer gemacht hat; hierdurch wird das Jod frei und dies wird mit Natriumthiosulfat titriert. Stärkekleister wird als Indikator angewendet. 1 Atom Jod entspricht 1 Atom Kupfer.

---

[1]) K. B. Lehmann: Eine einfache jodometrische Zuckerbestimmung. Archiv f. Physiologie **30**, 267 (1897).

[2]) Ein neues titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers, des Milchzuckers sowie auch anderer Fehling'sche Lösung reduzierender Körper. Diese Zeitschrift **37**, 22 (1898).

Diese Methode kann ein wenig umständlich scheinen, kann aber ganz leicht ausgeführt werden. Ein Nachteil ist es jedoch, dass Natriumthiosulfat so wenig beständig ist, weshalb die Lösung vor jeder Anwendung kontrolliert werden muss.

Diese Methode habe ich in mehreren Fällen benutzt und bin damit zufrieden gewesen, in manchen Fällen ist sie wegen des Filtrierens fehlgeschlagen.

Lehmann hat als Kontrolle empfohlen, das Kupferoxydul in Salpetersäure aufzulösen und das Kupfer mafsanalytisch zu bestimmen. Hierbei muss Harnstoff zugesetzt werden, da sonst Jod in Freiheit gesetzt würde.

Ein anderes Verfahren, den Zucker zu bestimmen, aber nicht mafsanalytisch, ist das kolorimetrische, und Sahli[1]) hat dann auch die Initiative zur Einführung eines solchen ergriffen.

Er stellte erst viele vergebliche Versuche an. Es zeigte sich, dass es unmöglich ist, die Eigenschaft des Zuckers, das Kupferhydroxyd in Auflösung zu halten, zu benutzen.

Es gab dann folgende Möglichkeiten: entweder das unreduzierte Kupfer zu bestimmen oder das reduzierte Kupferoxydul aufzulösen und dieses kolorimetrisch zu bestimmen.

Die erste Methode zeigte sich ganz unbrauchbar, da die Farbenintensität der Fehling'schen Lösung nicht der Kupfermenge proportional ist.

Sahli schlug daher die zweite Methode zu approximativer Bestimmung vor und gebrauchte das folgende Verfahren:

Nach Reduktion nach Soxhlet-Allihn wird das reduzierte Kupferoxydul durch ein Asbestfilter abfiltriert, worauf es auf dem Filter in Salpetersäure aufgelöst wird, und das Kupfer wird dann kolorimetrisch durch Vergleich mit einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. Es zeigte sich später, dass es nicht für den Vergleich notwendig war, eine Auflösung von Kupfernitrat anzuwenden, da eine Lösung von Kupfersulfat mit demselben Kupfergehalt dieselbe Farbe hat. Die Farbe hängt nämlich nur von den Kupferionen ab, die in beiden Lösungen in derselben Menge wegen der gleich grossen Dissoziation vorhanden sind.

In zwei gleiche grosse Mafsgefässe wird einerseits die Lösung des reduzierten Kupfers, andererseits ein gleich grosses Volumen von Fehling-

[1]) Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden. Dritte Auflage 1902, S. 524.

scher Kupferlösung gegossen. Zu dieser Lösung wird nun so viel Wasser zugesetzt, bis die Farbe in den zwei Mafsgefässen dieselbe ist. Die Kupfermengen verhalten sich dann zu einander, wie der Rauminhalt der zwei Flüssigkeiten, und die Zuckermenge wird leicht gefunden, da man weiss, wieviel Zucker 1 *cc* der Fehling'schen Kupferlösung reduziert.

Auf diese Weise war es nur möglich, eine einzige Bestimmung zu machen, weshalb die Methode nur approximativ ist. Überall, wo es sich darum handelt, Farben, Lichtstärke u. s. w. zu beurteilen, muss man mehrere Bestimmungen unternehmen und die Durchschnittszahl ausrechnen.

Da die wissenschaftlich-klinische Methode nun in Meisling's Universalkolorimeter einen Apparat erhalten hat, der kaum von einem anderen Apparate zu exakt kolorimetrischer Bestimmung übertroffen werden kann, hielt ich den Zeitpunkt für gekommen, eine exakte kolorimetrische Zuckerbestimmungsmethode auszuarbeiten.

Die Methode hat sich den andern exakten Methoden ebenbürtig erwiesen und ist ihnen in der leichten Ausführung überlegen.

A priori könnte man Bedenken tragen, eine kolorimetrische Bestimmung zu benutzen, um exakte Resultate zu erlangen, da die Dissoziation ein Faktor ist, der in Betracht gezogen werden muss und daher der Methode einen Spielraum innerhalb recht enger Grenzen lässt.

Die bläulichen Farbentöne sind zu kolorimetrischer Bestimmung sehr geeignet, da das Unterscheidungsvermögen des Auges für Blau am feinsten ist.

Bei der Beschreibung meiner Untersuchungen werde ich der Ordnung, in der die Versuche unternommen wurden, folgen, da dies gleichzeitig einen Begriff von der Anwendung der Methode zu approximativer Bestimmung gibt.

Das Meisling'sche Kolorimeter ist der Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung in dieser Zeitschrift [1]) gewesen. Zu den Versuchen wurde der Ebonitunterteil benutzt, da man mit säurehaltigen Lösungen arbeiten muss.

Alle Bestimmungen sind bei künstlichem Lichte, nämlich bei einer gut leuchtenden Petroleumlampe ausgeführt worden. Am Tage wurde das Zimmer durch einen schwarzen Vorhang dunkel gemacht.

---

[1]) Diese Zeitschrift **43**, 137.

Die erste Aufgabe bestand darin, eine passende Probefarbe zu finden, was sich als leicht erwies. Auch die Lösung, mit welcher die Kalibrierung vorgenommen werden sollte, war leicht herzustellen, da man hierzu die Fehling'sche Kupferlösung benutzen konnte (34,65 *g* wasserfreies Kupfersulfat in 500 *cc* Wasser).[1])

In meinem Apparate fand ich, dass 47° einer Schichtdicke von etwa 6 *mm* entsprachen.

Da die Einteilung der Apparate in Grade verschieden ist, muss der Apparat immer kalibriert werden, was dadurch geschieht, dass man die Fehling'sche Kupferlösung in die Zelle giesst, auf die Schichtdicke 6 einstellt und durch Schwingen der Nicol'schen Prismen 10 Einstellungen macht. Die Durchschnittszahl gibt dann die Probefarbe auf dem Zirkelnonius an.

Hat man einmal seinen Apparat genau für eine Probefarbe eingestellt, so kann man sie als Nullpunkt benutzen und auf andere Probefarben einstellen, wenn die Differenz in Graden bekannt ist.

Es ist leicht einzusehen, dass die Grenze der Zuckerbestimmung mit der höchsten erreichbaren Schichtdicke gegeben sein muss, welche etwa 24 ist, oder mit anderen Worten, sofern die Schichtdicke 6 1 % Zucker entspricht, wird die kleinste Zuckermenge, die bestimmt werden kann, etwa $^1/_4$ % sein.

Bei einer Schichtdicke von zirka 20 wird die Dissoziation Schwierigkeiten machen, wie die folgenden Versuche zeigen:

Bei 30 Ablesungen wurde eine Kupferlösung zur Schichtdicke 6,81 bestimmt. Diese Lösung wird mit gleichen Teilen Wasser verdünnt und gibt dann 13,60 (10 Ablesungen), aber eine Verdünnung mit 2 Teilen Wasser gab 20,66 (10 Ablesungen). Die Abweichung war in diesem Falle + 0,23.

Teils um die Dissoziation zu vermeiden, teils um kleinere Zuckermengen bestimmen zu können, wurde zugleich für eine Kupferlösung mit dem halben Kupfergehalt mit einer anderen Farbennuance kalibriert.

Um Verdünnungsfehler auszuschliessen, nimmt man von der Kupferlösung und dem destillierten Wasser je 250 *cc*.

---

[1]) Flaschen mit Kupferlösung von dieser Konzentration sind gewöhnlich im Handel bezeichnet: 10 *cc* Fehling'sche Lösung werden von 0,05 *g* Traubenzucker reduziert.

Zu diesem Zwecke passt eine Schichtdicke von 9 am besten, indem sie Bewegungen nach beiden Seiten gestattet.

In meinem Apparate passte eine Probefarbe 53° 4 am besten. Die Probefarbe für die halbe Kupfermenge findet man ganz einfach, indem man 6° 4 Noniusgrade zur Probefarbe der unverdünnten Kupferlösung addiert.

Bei 10 Reihen von 10 Ablesungen wurde die Schichtdicke für die Fehling'sche Kupferlösung zu 6,03 und für die halbe Kupfermenge bei 15 Reihen von 10 Ablesungen zu 8,83 bestimmt. Die Zahlen werden dann 6, beziehungsweise 8,8, da die Ablesung nur mit $^{1}/_{10}$ *mm* Genauigkeit vorgenommen werden kann.

Bei der Anwendung dieser zwei Probefarben kann man immer mit den kleineren Schichtdicken arbeiten, indem man zugleich eine Kontrolle hat, da die gefundenen Schichtdicken sich wie 12 zu 8,8 verhalten sollen.

Die ersten Analysen, die ich unternahm, wurden so ausgeführt:

10 *cc* Fehling'sche Lösung wurden mit gleichen Teilen Wasser verdünnt und nach beginnendem Kochen 5 *cc* einer Zuckerlösung mit weniger als 1 %, deren Gehalt durch Polarisation und Gärung bestimmt wurde, zugesetzt.

Nach einem Kochen von 2 Minuten wurde alles Kupferoxydul durch Asbest vermittels Saugens abfiltriert. Nach dem Auswaschen wurde Salpetersäure aufgegossen, die das Kupferoxydul auflöste, und die Lösung nebst dem Waschwasser nun durch den Asbest in ein genau eingeteiltes Messgefäss gesogen.

Danach wird Wasser bis zu 10 *cc* aufgegossen. Diese Lösung wird nun kolorimetrisch bestimmt, und die gefundene Schichtdicke, in 12 bei 47° und 8,8 bei 53° 4 dividiert, gibt den Zuckergehalt in Prozenten.

Im ganzen unternahm ich nach dieser Methode die folgenden 5 Analysen:

	Berechnet	Probefarbe	Gefunden
Analyse I . .	0,78 %	47°	0,80 %
		53° 4	0,75 «
Analyse II . .	0,78 «	53° 4	0,79 «
Analyse III . .	0,78 «	53° 4	0,82 «
Analyse IV [1] .	0,31 «	53° 4	0,35 «
Analyse V . .	0,62 «	53° 4	0,66 «

[1]) Zu dieser Lösung wurde die doppelte Portion Zuckerlösung, nämlich 10 *cc* angewendet.

Als ein Beispiel führe ich an:

Analyse II . . .	11,3
	10,5
	11,5
	11,9
	11,3
	11,6
	10,7
	11,3
	11,2
	10,6
	11,19

$$\text{Ausrechnung: } \frac{8{,}8}{11{,}19} = 0{,}786$$

Diese Analysen zeigen, dass die Methode brauchbar ist. Die gefundenen Zahlen sind mit einer einzigen Ausnahme ein wenig zu hoch. Diese einfache Methode gibt aber für praktische Zwecke vollständig brauchbare Resultate.

Der Grund der zu hohen Zahlen kann nun in zwei Umständen gesucht werden, nämlich teils darin, dass der Asbest etwas Kupfersulfat zurückhält, teils darin, dass Kupfermenge und Zuckermenge nicht proportional sind.

Der erste Fehler ist schwierig zu vermeiden, dagegen kann der zweite Fehler bei der Anwendung von Tabellen, in denen man die der Kupfermenge entsprechende Zuckermenge finden kann, bedeutend reduziert werden. Eine solche Tabelle hat Allihn[1]) berechnet.

Benutzen wir diese Tabelle, so gibt die Analyse die folgenden Resultate:

Analyse I	0,78 %	0,77 %
		0,72 «
Analyse II . . .	0,78 «	0,75 «
Analyse III . . .	0,78 «	0.76 «
Analyse IV . . .	0,31 «	0,335 «
Analyse V . . .	0,62 «	0,63 «.

Die Übereinstimmung zwischen den Zahlen zeigt sich also besser nach Berechnung des den Kupfermengen entsprechenden Zuckergehaltes

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **180**, oder [N. F.] **22**, 63; diese Zeitschr. **22**, 449; oder im Auszug Sahli's zitiertes Lehrbuch S. 524.

in Prozenten. Ein noch besseres Resultat wäre sicher zu erzielen durch die Anwendung von grösseren Kupfermengen.

Das Verfahren in den folgenden Versuchen ist dies:

60 *cc* Fehling'sche Lösung werden mit 60 *cc* Wasser verdünnt, worauf die Lösung in einem Kolben auf einem Asbestnetze zum Kochen gebracht wird. Nun werden 25 *cc* Zuckerlösung, die höchstens 1 % Zucker enthalten darf, zugesetzt, und dann wird das Kochen 2 Minuten fortgesetzt.

Zum Filtrieren wird am besten ein Asbestfilter angewendet. In den engen Teil eines Asbesttrichters wird langfaseriger Asbest gebracht und auf denselben eine Asbestemulsion.

Wenn das Kupferoxydul durch den Asbest geht, kann man denselben leicht mit einem Glasstab festdrücken. Der Asbesttrichter wird dann in dem durchlochten Stopfen einer Saugflasche befestigt.

Wenn man keine Saugpumpe besitzt, kann man sehr gut das Saugen entbehren, wenn man das Filter in einen gewöhnlichen Trichter bringt. In den Hals wird ein kleines Stück Glaswolle gebracht, und über dieselbe wird die Asbestemulsion gegossen; der Asbest wird, wenn das Wasser abgelaufen ist, mit einem Glasstabe leicht angedrückt.

Es fordert ein wenig Übung, ein gutes Asbestfilter zu machen, es wird aber verhältnissmäfsig schnell gelernt. Die Anwendung von Filtrierpapier ist nicht ratsam.

Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird durch den Asbest abfiltriert. Die Lösung wird so aufgegossen, dass das Filter nie trocken wird, und man wäscht mit zirka 100 *cc* Wasser aus.

Das Kupferoxydul soll nun in Salpetersäure aufgelöst werden, was am besten geschieht, indem man dieselbe erst in den Kolben, um etwa zurückbleibende Spuren von Kupferoxydul aufzulösen, und von dort auf das Filter giesst. Ich gebrauche zuerst wenig 25-prozentige und dann 10-prozentige Salpetersäure. Danach wird mit Wasser gewaschen. Beim Filtrieren wurde ein sehr fein eingeteiltes Messgefäss benutzt.

Der Vorteil bei der Anwendung von grossen Kupfermengen ist, dass man es in der Hand hat, die Lösungen aus freier Wahl konzentrieren und verdünnen zu können, was dazu beiträgt, den Dissoziationsfehler auszuschliessen. Kleine Kupfermengen erfordern natürlich kleinere Mengen Lösungsmittel. Praktisch ist es genügend, Verdünnungen von $7^1/_2$, 15 und 30 *cc*, entsprechend einem Zuckergehalt unter $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 % anzuwenden.

Hierdurch erreicht man zugleich, dass man zu noch niedrigeren Zuckerprozenten gelangen kann, indem die Schichtdicke 6 bei der Konzentration $7^1/_2$ 0,25 % entspricht. Benutzen wir nun die Probefarbe 53^0 4, so können wir bis zu 0,06 % bestimmen, welche Menge dem physiologischen Gehalt reduzierender Substanz in normalem Urin entspricht.

Die Verwendung von zwei Probefarben gestattet ausserdem in einer grossen Anzahl von Fällen eine Doppelbestimmung.

Die Kupfermenge wird berechnet, indem die Schichtdicke in die Konstante 279189 dividiert wird. (Die Kupfermenge in 30 *cc* Fehling-scher Kupferlösung beträgt 463 *mg* × 6,03.)

Die Zuckermenge in 25 *cc* Lösung findet man direkt in Allihn's Tabelle und die Prozente Zucker durch Multiplikation mit 4.

Ich führe die Resultate von 6 Analysen an:

	Berechnet	Cu *mg*	*cc*	Gefunden
Analyse I[1]) . .	0,4212	207	30	0,4252
« II . . .	0,8717	410,5	30	0,8760
« III . . .	0,583	278,5	30	0,5770
« IV . . .	0,817	389	30	0,8260
« V . . .	0,365	182	15	0,3724
« VI . . .	0,073	40	7,5	0,083

	Analyse I	Analyse III
Beispiele:	47^0	53^0 4
	13,2	7,3
	13,5	7,4
	13,3	7,1
	13,5	7,6
	13,9	7,4
	14,4	6,8
	13,9	7,8
	12,8	6,9
	13,5	7,4
	12,8	7,4
	13,48	7,31

[1]) Die 3 ersten Analysen sind mit abgewogenen Substanzmengen, die übrigen 3 mit Flüssigkeiten ausgeführt, welche durch Verdünnung bekannter Lösungen hergestellt waren.

Analyse I $\frac{279189}{13,48} = 207$ *mg* Cu = 106,3 *mg* Zucker. 106,3 $\times$ 4 = 0,4252 %.

Analyse III 7,31 $\times \frac{12}{8,8} = 9,97 . \frac{279189}{9,97} = 280$ *mg* Cu = 145,5 *mg* Zucker, 145,5 $\times$ 4 = 0,5820 % (47° 277 *mg* Cu = 143,9 *mg* Zucker = 0,5728 %).

Diese Analysen bestätigen völlig die Exaktheit der Methode.

Eine weitere Verbesserung der Methode wäre sicher möglich, wenn man Pflüger's[1]) Verfahren folgte und seine Tabelle benützte, wie man auch einen bestimmten Abzug von Kupfer vornehmen kann, das in ziemlich konstanter Menge von dem Asbest zurückgehalten wird.

Die Methode kann natürlich zu allen Zuckerbestimmungen angewendet werden und ist zum Beispiel für die Zuckerbestimmung im Blut sehr geeignet, dessen normale Zuckermenge zwischen 0,12—0,15 % liegt.

Die hauptsächlichste Anwendung wird die Methode finden zur Zuckerbestimmung im Urin, und ich führe einige Analysen von Urin verschiedener Patienten an.

Die Ausführung ist natürlich dieselbe wie bei Zuckerlösungen.

Die Verdünnung muss entsprechend dem spezifischen Gewicht geschehen, zum Beispiel:

bei einem spezifischen Gewicht von 1018—22 2 mal
« « « « « 1022—28 5 «
« « « « « 1028—38 10 «

Einen Grund gegen die Anwendung von Kupfer zur Zuckerbestimmung im Urin ist immer die Schwierigkeit gewesen, das Kupferoxydul abzufiltrieren. Bei passender Verdünnung habe ich jedoch fast immer das Ziel erreicht. In schwierigen Fällen kann man versuchen 0,5 *cc* einer gesättigten Chlorcalciumlösung, die einen Niederschlag von weinsaurem Kalk gibt und das Kupferoxydul mit sich reisst, zuzusetzen, wodurch das Filtrieren gelingt. Ich habe den Zuckergehalt teils durch Polarisation, teils durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit Lohnstein's Urometer, teils mit Lohnstein's Saccharimeter kontrolliert.

---

[1]) Archiv f. d. gesamte Physiologie **69** (1898).

Harn	Polarisation	Lohnstein's Saccharimeter	Lohnstein's Urometer	Kolorimeter	Verdünnung	Schichtdicke	Cu *mg*	Zucker in 100 *cc* *g*
1	3,4	3,8	3,9	4,09	6	8,58	325	0,68
2	3,3	3,1	3,32	3,27	6	10,60	263	0,55
3	3,3	3,5	3,28	3,28	4	7,22	205	0,82
4	2,5	2,65	[1]	2,76	6	12,44	115,6	0,46

Die Quecksilbermethode.

Beim Titrieren mit Kupfersalzen können, wie schon erwähnt, Schwierigkeiten bei dem Filtrieren entstehen, und es kann ganz misslingen.

Ausserdem kann leicht beim Filtrieren eine Oxydation des Oxyduls zu Oxyd stattfinden, und das kleinste Missgeschick bei dem Filtrieren vergrössert diese Gefahr.

Will man Analysen auf mafsanalytischem Weg durchführen, so ist man in vielen Fällen geradezu auf die Knapp'sche Titriermethode[2]) angewiesen.

Worm-Müller[3]) und Otto loben die Methode, was sie auch sicher verdient, heben aber stark hervor, dass die Zuverlässigkeit derselben von einem bestimmten Verfahren abhängt. Bei zu schnellem Zusatze von Urin kann 1 *cc* bloss 2 *mg* Zucker entsprechen. Die Verdünnung des Urins wirkt auch stark ein.

In den Handbüchern ist die Beurteilung sehr verschieden. Hoppe-Seyler kritisiert sie stark, während Hammarsten sich dem Urteil Worm-Müller's über die Methode anschliesst.

Als Vorteile der Methode sind hervorzuheben, dass die Lösung dauerhaft ist, und dass keine Gefahr einer Oxydation besteht. Ausserdem kann sie bei kleinen Zuckermengen gebraucht werden und auch bei Urin, dessen Gehalt an festen Bestandteilen sonst normal ist. Sie kann auch bei künstlicher Beleuchtung ausgeführt werden.

Sie fordert keine schnelle Ausführung wie die Fehling'sche Methode. Zwar hat Worm-Müller[4]) später gezeigt, dass das Quecksilber

---

[1]) Die Analyse ging verloren.

[2]) Liebig's Annalen der Chemie **154**, 252; diese Zeitschrift **9**, 395.

[3]) Worm-Müller und J. Hagen, Pflüger's Archiv **16**, 69 (1878) und **23**, 220 (1880); diese Zeitschrift **20**, 574.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **26**, 85 (1882).

nach und nach wieder aufgelöst werden kann, dies nimmt aber Stunden in Anspruch, und innerhalb der ersten Stunde ist keine Gefahr vorhanden.

Etwa zur gleichen Zeit, als Worm-Müller die Bedingungen der praktischen Anwendung von Knapp's Methode untersuchte, liess Sachsse[1]) seine Schüler diese Methode prüfen, verwendete aber als Indikator Zinnchlorür mit zugesetztem Alkali. Mit diesem Indikator kann 0,1 *cc* Zusatz deutlich erkannt werden.

Bei verschiedenen Versuchen war das Resultat sehr verschieden, je nachdem man 5 *cc*, 1 *cc* oder 0,1 *cc* auf einmal zusetzte.

Sachsse verwarf daher die Methode und schlug eine andere Lösung vor, nämlich eine Quecksilber-Jodkaliumlösung.

18 *g* reines und trockenes Jodquecksilber[2]),
25 *g* Jodkalium,
80 *g* Ätzkali

zu 1000 *cc* Wasser.[3])

100 *cc* von dieser Flüssigkeit entsprechen 0,33 *g* Traubenzucker in 1-prozentiger Lösung (Soxhlet[4]).

von Mering[5]) lobt Sachsse's Methode. Worm-Müller erwähnt die Methode in einer Anmerkung, da sie ihm erst nach dem Abschlusse seiner Untersuchungen bekannt wurde.

Die Quecksilbermethode ist die einzig anwendbare Methode, wenn man die anderen nicht gärungsfähigen, reduzierenden Stoffe bestimmen will. Man titriert dann vor und nach der Gärung.

Die von mir angestellten Versuche bestätigen vollständig die Anschauung früherer Forscher, dass die Resultate je nach dem Verfahren in höchstem Grade verschieden sind; richtet man sich aber völlig nach der Vorschrift Worm-Müller's, so gibt die Methode gute Resultate und ist leicht auszuführen.

---

[1]) Sachsse: Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877.

[2]) 10,7444 *g* reines Quecksilberchlorid und die notwendige Menge Jodkalium.

[3]) Wenn man vorzieht, dass 10 *cc* 0,05 *g* Zucker entsprechen, wird die Zusammensetzung: 27,5 *g* Jodquecksilber,
38 *g* Jodkalium,
15,15 *g* Ätzkali.

[4]) in 0,5 prozentiger Auflösung = 0,325 *g* Traubenzucker.

[5]) v. Mering: Über die Abzugswege des Zuckers aus der Darmhöhle. Du Bois Reymond's Archiv f. Physiologie 1877, S. 379.

Ich habe immer eine Probetitrierung, 10 *cc* Lösung mit 40 *cc* Wasser verdünnt, unternommen, um zu sehen, ob die Verdünnung passend wäre, und um mir ein vorläufiges Urteil darüber zu bilden.

Was die endgültige Reaktion betrifft, ist die Anwendung von Schwefelwasserstoff recht unangenehm. Ausserdem scheint die gelbe Farbe mir nicht beweisend zu sein, indem die Lösung beim Kochen der Cyankaliummischung selbst eine gelbe Färbung annehmen, und ein stark konzentrierter Urin in Verbindung mit Moore's Reaktion der Lösung eine Farbe geben kann.

Aus diesen Gründen habe ich mich nach Sachsse gerichtet und Zinnchlorür (das in verschlossenem Glase sehr haltbar ist) mit Natronlauge im Überschuss zugesetzt. Dieses Verfahren scheint mir ebenso gute Resultate als Schwefelwasserstoff zu liefern. Mittels eines Glasstabes habe ich von der Oberfläche einen Tropfen genommen direkt nach Beendigung des Kochens.

Etwas anhängendes Quecksilber würde gleich auf Porzellan wahrgenommen werden.

Die Knapp'sche Lösung hat zugleich die Eigenschaft, vor der endgültigen Reaktion klar zu werden.

Das Titrieren mit der Sachsse'schen Lösung bietet keinen anderen Vorteil dar, als dass das Resultat nicht durch das Tempo des Zusatzes beeinflusst wird. Es nimmt ein wenig längere Zeit in Anspruch, da $^1/_3$ Urin mehr zugesetzt werden soll, und es kommt mir vor, dass das Quecksilber sich ein wenig langsamer absetzt, was die Herbeiführung der endgültigen Reaktion ein wenig schwieriger macht.

Das Titrieren selbst nimmt immer ein wenig Zeit in Anspruch, und der Gedanke lag sehr nahe, ob es nicht möglich wäre, diese Methode so umzubilden, dass die Menge des Quecksilbers, das aus der Lösung ausgeschieden wurde, bestimmt wird.

Dass die Knapp'sche Lösung nicht dazu geeignet war, versteht sich von selbst. Man könnte denken, dass sukzessiver Zusatz von 1 *cc* oder 0,5 *cc* auf einmal ein befriedigendes Resultat ergebe; direkte Versuche bestätigten es aber nicht. Dagegen schien die Sachsse'sche Lösung diese Art der Anwendung zur Bedingung zu machen, und ich habe daher das folgende Verfahren angewandt:

20 *cc* der Sachsse'schen Lösung werden in einem $^1/_2$ Literkolben mit 80 *cc* Wasser versetzt, worauf gekocht wird. Nun werden 5 *cc* Urin zugesetzt, der so verdünnt ist, dass er weniger als 1,3 $^0/_0$ enthält; das

Kochen dauert ein paar Minuten fort. Versuche haben gezeigt, dass die Reduktion fast gleich stattfindet, dass aber längeres Kochen die Filtration bedeutend erleichtert. Während die Lösung noch siedend heiss ist, filtriert man durch ein gutes Filter [1]). Beim Aufgiessen achte man sehr genau darauf, dass die Lösung das Filter nicht ganz füllt, da das Quecksilber Neigung hat, am Rand emporzusteigen. Darauf wäscht man mit einprozentiger, warmer Salzsäure aus. Dieses Auswaschen geschieht um die Phosphate und etwa zurückbleibendes Quecksilberjodid zu entfernen. Die warme Salzsäure bewirkt auch, dass das Quecksilber sich in der Spitze des Filters zu Kugeln sammelt. Darauf wird mit warmem Wasser mittels einer Spritzflasche ausgewaschen, um den Rest von Jodkalium und Salzsäure zu entfernen. Man achte genau darauf, dass die oberen Teile des Filters ausgewaschen werden. Mit diesem Auswaschen wird bis zum Verschwinden der Chlorreaktion fortgefahren. Es erfordert eine erstaunlich kurze Zeit.

Es bleibt nun noch übrig, die Menge des Quecksilbers zu bestimmen. Diese Bestimmung lässt sich nun sehr schnell ausführen mittels der Volhard'schen Titriermethode.[2])

Diese Methode eignet sich dann nicht, wenn die grösste Genauigkeit erforderlich ist, aber wegen der sehr leichten Ausführung derselben, selbst in ungeübten Händen, und wegen der konstanten Resultate ist man völlig berechtigt, sie für den klinischen Gebrauch einzuführen.

Die Titrierung ist also Volhard's Chlortitrierung in saurer Lösung analog. Die durch Eisenrhodanid blutrote Auflösung wird eben so schnell entfärbt als eine Silberlösung, mit dem Unterschied jedoch, dass ein kleiner Überschuss der Quecksilberlösung und nicht völlig äquivalente Mengen wie bei der Silberlösung gebraucht werden.

Das Quecksilberrhodanid wird von Eisenoxydsalzen teilweise gespalten. Eine Auflösung von einem Eisenoxydsalz gibt mit vollkommen reinem Quecksilberrhodanid eine schwach rötliche Farbe, die durch Zusatz von Salpetersäure stärker wird. Man bekommt daher eine bleibende hellbräunliche Farbe der Lösung etwas früher als die notwendige Rhodanmenge zugesetzt ist. In der Flüssigkeit findet sich noch etwas salpetersaures Quecksilber, und es herrscht ein Gleichgewichtszustand.

---

[1]) Ich habe Filter von Schleicher und Schüll benutzt (blaues Band).

[2]) Volhard: Die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Mafsanalyse: Liebig's Annalen der Chemie **190**, 57 (1878); diese Zeitschr. **18**, **271**.

Die Farbe hält sich, bis die Rhodanlösung im Überschuss zugesetzt wird. Der Übergang findet nach und nach statt, und nur das erste Erscheinen der Farbe lässt sich genau beobachten.

Eine sehr geringe Menge Quecksilber bleibt als Salz zurück und diese variiert mit der Verdünnung, der Säuremenge und der Rhodanlösung, die zugesetzt ist.

Es handelt sich also darum, das Quecksilber in salpetersaures Quecksilberoxyd umzuwandeln.

Dies geschieht am besten, indem man reine Salpetersäure, welche frei von jeder Spur salpetriger Säure ist, in einem Reagensglas kocht und immer eine bestimmte Menge, zum Beispiel 10 *cc*, auf das Filter schüttet, wodurch das Quecksilber aufgelöst wird. Der Trichter wird auf den Kolben, in dem die Reduktion stattfand, gesetzt, zuletzt wird das Filter in den Kolben gebracht, und man kocht aufs neue. Der Rest des Quecksilbers, der auf dem Filter und im Kolben zurückgeblieben ist, wird so gewonnen. Es ist für die Behandlung mit Salpetersäure von Wichtigkeit, dass alles Jodkalium entfernt ist, da sonst Quecksilberjodid gebildet werden könnte, das in einer sauren Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löslich ist.

Die Farbe des Eisenrhodanids wird durch salpetrige Säure bei gewöhnlicher Temperatur und durch warme Salpetersäure zerstört. Dem entgeht man sehr leicht, indem man die Flüssigkeit durch Zusatz von 250—300 *cc* destillierten Wassers abkühlt.

Nun wird der Indikator zugesetzt. Hierzu kann man ein chlorfreies Eisenoxydsalz anwenden, also schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenammoniakalaun. Anfangs benutzte ich das erste, es zeigte sich dann aber bei einem Versuch, dass beim Zusatze Quecksilber ausfiel, da es Eisenoxyd enthielt. Später habe ich immer Eisenammoniakalaun angewendet und 1 *cc* einer gesättigten Lösung zugesetzt. Man erinnert sich, dass auch das Eisenoxydsalz auf die Reaktion einwirkt.

Vor der Titrierung kann man die Menge der freien Säure mit chlorfreier Soda abstumpfen, diesen Punkt halte ich aber für weniger wichtig, wenn die Flüssigkeit bis zu 250 *cc* verdünnt ist.

Als Rhodansalz kann man Rhodankalium oder Rhodanammonium benutzen, ich habe immer das letzte gebraucht, da es chlorfrei und nach Volhard beständig ist. Man gebraucht $^{n}/_{10}$-Rhodanammonium, also eine Lösung von 7,6 *g* auf 1 *l*.

Die Rhodanlösung wird die ganze Zeit hindurch gleichmäſsig zugesetzt, bis die Lösung einen hellbräunlichen Farbenton angenommen hat. Dies lässt sich sehr leicht sehen, selbst bei künstlichem Lichte.

Die Berechnung der Zuckermenge ist sehr leicht.

20 *cc* Lösung enthalten 0,36 *g* Quecksilberjodid, entsprechend 0,1588 Quecksilber. 1 Atom Quecksilber entspricht 2 Molekülen Rhodanammonium, weshalb 12,04 oder 12 *cc* $^{n}/_{10}$ Rhodanammonium zu der Menge Quecksilber, die in 20 *cc* Flüssigkeit gefunden wird, zugesetzt werden sollen.

Die Berechnung der Zuckermenge gestaltet sich, wie folgt:

$$\frac{a \,.\, 20 \,.\, 0{,}066}{12} = a \,.\, 0{,}11.$$

a bedeutet die angewendete Zahl Kubikzentimeter. Man multipliziert mit 20, da nur 5 *cc* Urin angewendet wurden. 0,066 ist die Menge Traubenzucker, die der vollständigen Reduktion der Lösung entspricht. Findet sich gerade 1 $^0/_0$ Zucker, so soll man 9,1 *cc* Rhodanammonium zusetzen. Die vollständige Reduktion entspricht 1,32 $^0/_0$ Zucker.

Ist der Urin verdünnt, so wird die gefundene Zahl mit dem Verdünnungsgrade multipliziert.

Nun kann man nie annehmen, dass die Lösung völlig korrekt und das Jodquecksilber vollständig trocken und rein ist, dasselbe gilt übrigens auch vom Cyanquecksilber, und eine Kontrolle der Lösung ist daher notwendig. Ebenso ist das Rhodanammonium auch nicht ganz genau, weshalb eine Kontrolle ebenfalls absolut notwendig ist. Zu 20 *cc* Lösung setzt man mindestens 5 *cc* einer $1^1/_2$ prozentigen Traubenzuckerlösung zu. Sonst folgt man dem oben beschriebenen Verfahren und verwendet die gefundenen Zahlen im Nenner des Berechnungsbruches. Dies hat den Vorteil, dass die Kontrollmethode auf dieselbe Weise ausgeführt wird, indem man dann nicht mit den theoretischen Zahlen als normal rechnet, wodurch ein möglicher Fehler in den Lösungen eliminiert wird. Was die Haltbarkeit der Lösungen betrifft, möchte ich nur bemerken, dass ich sie immer in kleineren Portionen zubereitet und sie in dunkler Flasche aufbewahrt habe. So haben sie sich gut gehalten. Selbst 2 Monate aufbewahrte Lösung gab gute Resultate. Ein Übelstand ist, dass der Preis ein wenig höher als der der Knapp'schen Lösung ist.

Versuche.

I. Urin mit zugesetztem Traubenzucker.
Lehmann: 0,66 %. Knapp (Zinnchlorür) 0,64 %.

II. Diabetischer Urin. Gewicht 1035.
Lehmann: 6,73 %. Knapp: 6,65 %.

Versuch	Gehalt %	cc	Gefunden %	Knapp %	Lehmann %	Sachsse %	
III	ca. 1,0[1])	8,8	0,968	0,98	—	0,97	
IV	0,909	8,15	0,8965	0,91	0,885[2])	0,914	
V	0,5125	4,6	0,506	—	—	—	
VI	0,701	6,2	0,682	—	—	—	Gärung: 0,68
VII	0,625	5,5	0,608	—	0,571[2])	—	
VIII	0,3125	2,9	0,319	—	—	—	
IX (Harn)	?	5,3	0,583	0,58	[3])	0,59	
X (Harn)	?	12,6	1,386	1,37	[3])	—	
XI (Harn)	?	8,0	0,88	0,88	—	—	

6 Versuche mit demselben Reagens von Sachsse (ein wenig zu stark) gaben nur eine Differenz zwischen 12,5 und 12,6 *cc*.

Die Resultate müssen befriedigend genannt werden. Im Vergleich zu solchen mit bekanntem Zuckergehalt ist das Resultat ein wenig zu niedrig, was teils darin seinen Grund hat, dass etwas Quecksilber der Titrierung entgeht, teils einem möglichen Verluste von Quecksilber zuzuschreiben ist.

Die Resultate der oben beschriebenen zwei Zuckerbestimmungsmethoden müssen vom klinischen Standpunkte aus, und sie sind eben für die klinisch-wissenschaftliche Medizin berechnet, völlig befriedigend genannt werden. Grössere Genauigkeit lässt sich kaum erreichen ohne kompliziertere und zeitraubendere Methoden.

Diese Untersuchungen sind teils auf der Abteilung A des medizinischen Laboratoriums des königlichen Friederichs Hospitals, teils auf dem Laboratorium des Hospitals in Baldersgade ausgeführt, deren Chefs Professor Dr. med. Chr. Gram und Oberarzt Dr. med. H. Jacobäus ich hierdurch meinen aufrichtigsten Dank abstatte.

[1]) Der Zucker war nicht ganz wasserfrei.
[2]) Nochmals filtriert.
[3]) Die Filtrierung misslang.

Spezifische Drehung einiger vegetabilischer Proteïne.

Von

Thomas L. Osborne und **Isaak F. Harris.**[1])

Die Bestimmungen wurden mit dem Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch durchgeführt, der mit einer Zuckerskala versehen war. Die Ablesungen wurden auf Zirkularpolarisationsgrade umgerechnet indem man die an der Zuckerskala abgelesenen Grade mit 0,346 multiplizierte. Die angegebenen Zahlen entsprechen dem Durchschnitte einer grossen Anzahl von Ablesungen, die meistens genau stimmten. Obwohl die Lösungen von manchen dieser Proteïne ungewöhnlich klar und fast frei von Opaleszenz waren, so waren sie in den langen Röhren doch so undurchsichtig, dass zufriedenstellende Ablesungen nur mit verhältnismäfsig verdünnten Lösungen gemacht werden konnten, wodurch die Genauigkeit dieser Bestimmungen in Frage gestellt wurde. Den Gehalt an gelöstem Proteïn fand man dadurch, dass man im Inhalte der Polarisationsröhre, deren Kapazität man genau kannte, den Stickstoff bestimmte und dann die Menge des gefundenen Stickstoffs mit einem Faktor multiplizierte, der von dem Stickstoffgehalte des zu prüfenden Proteïns abhing.

Edestin.

Das benutzte Präparat wurde wiederholt umkrystallisiert und verhielt sich gegen Phenolphtaleïn vollkommen neutral. Eine Lösung in 10 prozentiger Kochsalzlösung wurde durch einen Filz von Papierbrei durchfiltriert und mit folgendem Resultate geprüft:

I. α = beobachtete Drehung — 2,7°,
w = Proteïngewicht per Kubikzentimeter 0,03385 *g*.
l = Länge der Röhre 20 *cm*,

$$(\alpha)_D^{20^0} = -40^0.$$

II. $\alpha = -2{,}07^0$, $w = 0{,}0247\ g$, $l = 2\ dm$,

$$(\alpha)_D^{20^0} = -41{,}9^0.$$

III. $\alpha = -5{,}05^0$, $w = 0{,}06095\ g$, $l = 2\ dm$,

$$(\alpha)_D^{20^0} = -41{,}43^0.$$

---

[1]) Aus einem gütigst zugesandten Abdruck aus dem Journal of the American chemical Society **25**, No. 8, bearbeitet und übersetzt von Dr. Griessmayer.

IV. $\alpha = -2{,}53^0$, $w = 0{,}0610\,g$, $l = 1\,dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -41{,}47^0$.

Ein anderes reines Edestinpräparat gab folgendes Resultat:

V. $\alpha = -1{,}73^0$, $w = 0{,}0415\,g$, $l = 1\,dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -41{,}7^0$.

Der Durchschnitt von diesen Ziffern, $-41{,}3^0$ stimmt genau mit der von Alexander erhaltenen, nämlich $-41{,}6^0$ und weicht nicht bedeutend ab von der von Chittenden und Mendel gegebenen, -43^0. Es liegt kein Beweis vor, dass der Grad der Drehung von der Konzentration der Lösung abhinge.

Exzelsin.

Das verwendete Präparat stammte von der Brasilnuss, war durch Auszug mit Kochsalz erhalten, und durch Umkristallisieren gereinigt. Obwohl die Lösung in 10prozentiger Kochsalzlösung fast frei von Opaleszenz war, so war es doch schwierig, in starken Lösungen befriedigende Ablesungen zu erhalten. Folgende Resultate wurden erhalten:

I. $\alpha = -3{,}38^0$, $w = 0{,}0396\,g$, $l = 2\,dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -42{,}68^0$.

II. $\alpha = -3{,}95^0$, $w = 0{,}0463\,g$, $l = 2\,dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -42{,}66^0$.

III. $\alpha = -2{,}00^0$, $w = 0{,}0460\,g$, $l = 1\,dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -43{,}48^0$.

Der Durchschnitt dieser Ziffern, $-42{,}94^0$, ist erheblich höher wie der der Bestimmungen von Alexander, doch dürfte er weniger klare Lösungen gehabt haben.

Leinsamen-Globulin.

Das sorgfältig gereinigte Präparat dieses Globulins bestand aus wohlgeformten oktaëdrischen Kristallen, deren Lösung in 10prozentiger Kochsalzlösung nach dem Filtrieren so durchsichtig war, dass man leicht genaue Ablesungen machen konnte.

I. $\alpha = -3{,}63^0$, $w = 0{,}0415\,g$, $l = 2\,dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -43{,}73^0$.

II. $\alpha = -1{,}79^0$, $w = 0{,}0413\,g$, $l = 1\,dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -43{,}34^0$.

Der Durchschnitt dieser Bestimmungen, $-43{,}53^0$ ist viel höher, wie der von Alexander gefundene $-38{,}7^0$.

Kürbissamen-Globulin.

Das Kürbissamen-Globulin wurde durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt und gab in 10prozentiger Kochsalzlösung folgende Drehung:

I. $\alpha = - 4{,}70^0, \quad w = 0{,}0598\,g, \quad l = 2\,dm,$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 39{,}3^0.$

II. $\alpha = - 4{,}12^0, \quad w = 0{,}0534\,g, \quad l = 2\,dm,$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 38{,}57^0.$

III. $\alpha = - 2{,}05^0, \quad w = 0{,}0535\,g, \quad l = 1\,dm,$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 38{,}32^0.$

Diese letzten drei Proteïne: Edestin. Leinsamenglobulin und Kürbissamenglobulin weichen in der spezifischen Drehung so weit von einander ab, dass sie schon aus diesem Grunde nicht identisch sein können. Es wurde übrigens bereits bei Untersuchung der stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte dieser Substanzen nachgewiesen, dass sie verschiedene Körper sind. Man müsste demnach den beiden letzteren Globulinen den Namen: Edestin wieder aberkennen.

Amandin.

Amandin, der Hauptbestandteil der Mandeln und Pfirsichkerne, zeigte in 10prozentiger Kochsalzlösung folgende Drehung:

$\alpha = - 2{,}98^0, \quad w = 0{,}0264\,g, \quad l = 2\,dm,$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 56{,}44^0.$

Korylin.

Korylin ist in der Haselnuss vorherrschend. In 10prozentiger Kochsalzlösung dreht es.

I. $\alpha = - 2{,}87^0, \quad w = 0{,}0332\,g, \quad l = 2\,dm,$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 43{,}22^0.$

II. $\alpha = - 1{,}40^0. \quad w = 0{,}0326\,g, \quad l = 1\,dm.$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 42{,}95^0.$

Das Globulin der englischen Walnuss (Juglansin).

Dieses früher für Korylin gehaltene Globulin, das bei der Zersetzung weniger Ammon liefert wie jenes, zeigt auch in 10prozentiger Kochsalzlösung eine andere Drehung:

I. $\alpha = - 1{,}57^0, \quad w = 0{,}0357\,g, \quad l = 1\,dm,$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 44^0.$

II. $\alpha = - 2{,}06^0, \quad w = 0{,}0227\,g, \quad l = 2\,dm,$
$(\alpha)_D^{20^0} = - 45{,}37^0.$

III. $\alpha = -1{,}05^0$, $w = 0{,}0227\ g$, $l = 1\ dm$.
$(\alpha)_D^{20^0} = -46{,}25^0$ (Durchschnitt $-45{,}2^0$).

Das Globulin der amerikanischen Schwarznuss (Juglansin).

In 10prozentiger Kochsalzlösung gab dieses Globulin folgende Drehungen:

I. $\alpha = -1{,}22^0$, $w = 0{,}0272\ g$, $l = 1\ dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -44{,}85^0$.

II. $\alpha = -1{,}20^0$, $w = 0{,}0273\ g$, $l = 1\ dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -44{,}0^0$.

Da die Lösungen beider Walnüsse sehr undurchsichtig sind, so ist es höchst wahrscheinlich, dass das Globulin aus der englischen mit dem aus der amerikanischen schwarzen Walnuss vollkommen identisch ist und demnach beide als

»Juglansin«

angesprochen werden können.

Phaseolin.

Phaseolin, welches den Hauptbestandteil der Schminkbohne (Phaseolus vulgaris) ausmacht, wurde in kristallisierter Form in 10prozentiger Kochsalzlösung verwendet.

I. $\alpha = -7{,}42^0$, $w = 0{,}0900\ g$, $l = 2\ dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -41{,}22^0$.

II. $\alpha = -3{,}75^0$, $w = 0{,}0900\ g$, $l = 1\ dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -41{,}7^0$.

Legumin.

Ein reines Präparat von Legumin aus der Puffbohne (vicia faba) wurde in 10prozentiger Kochsalzlösung verwendet:

I. $\alpha = -2{,}2^0$, $w = 0{,}0494\ g$, $l = 1\ dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -44{,}53^0$.

II. $\alpha = -1{,}27^0$, $w = 0{,}0291\ g$, $l = 1\ dm$,
$(\alpha)_D^{20^0} = -43{,}64^0$.

Zeïn.

Das Hauptproteïn des Maiskornes ist Zeïn, das in starkem Alkohol löslich ist. Eine Lösung in Alkohol von 90 Volumprozent drehte, wie folgt:

I. $\alpha = -3{,}03^{0}$, $w = 0{,}0536\,g$, $l = 2\,dm$
$(\alpha)^{20^{0}}_{D} = -28{,}26^{0}$.
II. $\alpha = -1{,}45^{0}$, $w = 0{,}0523\,g$, $l = 1\,dm$
$(\alpha)^{20^{0}}_{D} = -27{,}72^{0}$.

Gliadin.

Gliadin, welches ungefähr die Hälfte des Proteïns im Weizenkleber ausmacht, zeigte, in Alkohol von 80 Volumprozent gelöst, folgende Drehung:

I. $\alpha = -5{,}66^{0}$, $w = 0{,}0308\,g$, $l = 2\,dm$,
$(\alpha)^{20^{0}}_{D} = -91{,}9^{0}$.
II. $\alpha = -2{,}86^{0}$, $w = 0{,}0309\,g$, $l = 1\,dm$,
$(\alpha)^{20^{0}}_{D} = -92{,}55^{0}$.

Über die Tryptophanreaktion verschiedener Proteïne.

Von

Thomas L. Osborne und **Isaak F. Harris** [1]).

Schon im Jahre 1831 entdeckten Tiedemann und Gmelin unter den Zersetzungsprodukten der Proteïnkörper eine Substanz, deren Lösung mit Chlor oder Brom tief violettrot gefärbt wurde. Die Natur dieser Substanz blieb gänzlich unbekannt, bis es Hopkins und Cole neuerdings gelang, sie im Zustande der Reinheit zu isolieren und als Indol-amino-Propionsäure oder die isomere Skatol-amino-Essigsäure zu erkennen. Sie fanden auch, dass diese Substanz mit Essigsäure und Schwefelsäure die violette Reaktion gab, die schon lange als die Reaktion von Adamkiewicz bekannt ist. Weiter fanden sie, dass letztere Reaktion von der Glyoxylsäure herrührt, die in der Essigsäure enthalten ist, und so haben sie bei dieser Probe die Essigsäure durch Glyoxylsäure ersetzt. Diese Beobachtung ist von grosser Wichtigkeit, da man früher die Adamkiewicz'sche Reaktion auf Furfurol bezog und hieraus auf die Gegenwart von Kohlenhydraten in den Zersetzungsprodukten der Proteïnkörper schloss. In folgender Tabelle sollen die Resultate der Anwendung des Hopkins-Cole'schen Reagens auf verschiedene Eiweisskörper gegeben werden, wovon immer 50 *mg* von jedem mit 6 *cc* der

[1]) Nach einem von Herrn Direktor Jenkins gütigst zugesandten Abdruck aus dem Journal of the American Chemical Society **25**, No. 8, übersetzt von Dr. Griessmayer.

Glyoxylsäurelösung und 6 *cc* konzentrierter Schwefelsäure vermischt wurden.

Zeïn (Mais), sehr blasse Strohfarbe, keine Reaktion.

Alkohollösliches Proteïn (Haferkorn), hellbräunlich, keinen violetten Stich.

Bynin (Malz), rotbraun, kein violetter Stich.

Vizilin (Erbse), sehr blass violett, kaum eine Reaktion.

Phaseolin (Puffbohne), blass violett, etwas stärker wie Vizilin.

Avenalin (Hafer), blassviolette Färbung.

Globulin (Weizen), licht violett.

Hordeïn (Gerste)
Legumin (Wicke)
Legumin (Linse)
Legumin (Saubohne)
Vignin (Kuherbse)
Konglutin (gelbe Lupine)
Konglutin (blaue Lupine)
Amandin (Mandel)
Glyzinin (Sojabohne)
Gliadin (Weizen)
Ovovitellin (Hennenei)
Globulin (Sonnenblume)
Glutenin (Weizen)
Globulin (Rizinus)
Edestin (Hanfsamen)
Exzelsin (Brasilnuss)
Korylin (Haselnuss)
Konalbumin (Eiereiweiss)
Ovalbumin (Eiereiweiss)
Globulin (Leinsamen)
Globulin (Kürbissamen)
Globulin (Schwarznuss)
Globulin (Englische Walnuss)
Leukosin (Weizen)

} Die Intensität der Reaktion wuchs stufenweise vom Hordeïn bis zum Leukosin, wobei ersteres eine positive Reaktion gab und letzteres eine starke.

Ob einem der obigen Proteïnkörper die Trytophangruppe gänzlich abgeht, konnte nicht ermittelt werden, da es gelingt mit einer relativ grossen Zeïnmenge eine geringe Reaktion zu erhalten, wenn man vorsichtig die Schwefelsäure bis auf die Hälfte des Volumens der Glyoxyl-

säure zusetzt. Die so erzeugte Färbung war meist recht gering und vorübergehend. Bei den alkohollöslichen Proteïnen des Hafers und des Gerstenmalzes war die braune Farbe genügend, um die zarte, violette Reaktion zu verdecken, und das Resultat der Probe in diesen Fällen hatte keine Beweiskraft.

Über die Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen.

Von

Thomas Osborne und **Isaak F. Harris.**[1])

Nach dem Vorgange Hofmeisters wurde eine gewisse Menge des betreffenden Porteïns in einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammon gelöst und die Lösung klar filtriert. 2 *cc* dieses Filtrates wurden mit einer hinlänglichen Menge einer zu $^1/_{10}$ gesättigter Ammonsulfatfatlösung versetzt, um mit einer nachträglich zuzusetzenden gesättigten Sulfatlösung ein schliessliches Volumen von 10 *cc* zu bekommen.

Allmählich wurden grössere Mengen gesättigter Lösung verwendet und die Punkte notiert, bei welchen die Lösung zuerst dauernd trübe wurde, sowie auch jene Punkte, bei welchen das ganze Proteïn gefällt wurde, indem man die filtrierte Lösung mit Ammonsulfat sättigte und beobachtete, ob noch ein Niederschlag oder eine Trübung entstand oder nicht. In vielen Fällen enthielten die Filtrate geringe Mengen einer Substanz, die mit der Hauptmasse des zu prüfenden Proteïns nicht gefällt wurde, nachträglich aber durch Sättigung des Filtrates mit Ammonsulfat ausfiel. In solchen Fällen wurde der Punkt notiert, bei welchem alles bis auf diese Spur gefällt wurde, sowie auch der Punkt, bei welchem die Lösung schliesslich entschieden klar blieb. Ob jene geringe Menge Substanz, die in die Hauptfällung nicht übergeht, von einer Verunreinigung mit Proteose, oder von der Verbindung des Proteïns mit irgend einer anderen Substanz, oder von einer beim Trocknen ent-

[1]) Nach einem gefälligst zugesandten Abdruck aus dem Journal of the American Chemical Society **25**, No. 8, übersetzt und bearbeitet von Dr. Griessmayer.

standenen Zersetzungssubstanz herrührt, konnte man nicht herausbekommen. Die hier gegebenen »Fällungsgrenzen« sind jene, bei welchen die Lösung sofort auf Zusatz der gesättigten Sulfatlösung trübe wurde, und zweitens jene, bei welchen das Proteïn zuerst vollständig gefällt wurde. Wo ein erheblicher weiterer Sulfatzusatz notwendig wurde, um die letzte Spur abzuscheiden, wurde auch der Punkt notiert, bei welchem die Fällung praktisch vollständig wurde.

Um zu bestimmen, welche Wirkung die Konzentration der Proteïnlösung auf diese Methode hat, wurden folgende Versuche mit neutralem Edestin angestellt:

Konzentration der Edestinlösung %	Untere Grenze *cc*	Obere Grenze *cc*
9,0	3,0	4,2
4,5	3,1	4,2
2,7	3,0	4,2

Wurden 4,5 % Edestin in 10 prozentiger Chlornatriumlösung gelöst, so waren die Fällungsgrenzen niedriger, nämlich 1,8 *cc* und 3 *cc*. Edestinmonochlorid und Edestinsulfat hatten im Wesentlichen dieselben Grenzen wie freies Edestin, obgleich man fand, dass die niedere Grenze für das Sulfat etwas tiefer stand wie bei den übrigen.

	Untere Grenze *cc*	Obere Grenze *cc*
2,37 % Edestinmonochlorid .	3,0	3,9
4,0 % Edestinsulfat . . .	2,5	4,2

Die kristallinischen Globuline des Kürbissamens, Leinsamens und der Rizinusbohne stehen einander so nahe, wie die des Hanfsamens, so dass sie bis zur neuesten Zeit für dasselbe Proteïn angesehen wurden. Dass sich diese Ähnlichkeit auch auf ihr Verhalten gegen Ammonsulfat erstreckt, zeigt folgende Tabelle:

	Proteïn %	Untere Grenze cc	Obere Grenze cc
Hanfsamenedestin .	2,7	3,0	4,2
Leinsamenglobulin .	3,4	3,1	4,7
Kürbissamenglobulin	3,6	3,3	4,4
Rizinusglobulin . .	—	3,1	4,5

Das Globulin aus dem Baumwollsamen, das wir jetzt als ein anderes Proteïn erkennen wie das Edestin aus dem Hanfsamen, hat andere Fällungsgrenzen wie das Edestin, nämlich für eine 2,5 prozentige Globulinlösung die untere Grenze 4,6 *cc* und eine obere von 6,4 *cc*. Hierdurch gewinnen wir noch einen anderen Unterschied zwischen dem Edestin und dem Baumwollsamenglobulin. Das Globulin der Haselnuss und der englischen Walnuss war früher von Osborne und Campbell als Korylin bezeichnet worden; doch haben sie neuerdings entdeckt, dass das Globulin aus der Haselnuss bei der Zersetzung mit Salzsäure etwas weniger Ammoniak liefert wie das Globulin aus der Walnuss, und wir müssen sie daher als verschiedene Substanzen ansehen. Dieser Schluss findet in der Bestimmung der Fällungsgrenzen eine Stütze.

Eine 3,4 prozentige Globulinlösung aus der Haselnuss wurde trübe mit 3,7 *cc*, fast gänzlich gefällt mit 5,3 *cc* und vollständig mit 6,6 *cc*. Unter denselben Umständen wurde eine 2,75 prozentige Globulinlösung aus der englischen Walnuss trübe mit 2,8 *cc*, fast gänzlich gefällt mit 4,6 *cc* und vollständig mit 6,6 *cc*.

Das Globulin aus der amerikanischen schwarzen Walnuss zeigte genau dasselbe Verhalten gegen Ammonsulfat wie das aus der englischen Walnuss.

Es ist demnach offenbar, dass das Globulin aus der englischen Walnuss von dem aus der Haselnuss eine ganz verschiedene Substanz ist, und der Name Korylin fürderhin nur mehr für das leltztere gebraucht werden darf.

Das Exzelsin aus der Brasilnuss und des Amandin aus der Mandel haben nahezu dieselben Fällungsgrenzen, obwohl sie andererseits ganz verschiedene Substanzen sind. Als untere Grenze für Exzelsin fand man 3,8 *cc*, als obere 5,5 *cc*, während man für das Amandin als untere 3,5 *cc* und als obere 5,3 *cc* fand. Leguminpräparate aus ver-

schiedenen Samen, die sich bis jetzt in jeder Beziehung als gleich verhalten haben, zeigten dieselben Fällungsgrenzen mit Ammonsulfat:

	Untere Grenze *cc*	Obere Grenze *cc*
1,8 % Legumin aus der Wicke . .	5,2	7,3
3,2 „ „ „ „ Pferdebohne	5,4	7,5
2,6 „ „ „ „ Linse . .	5,5	7,4

In jedem Falle wurde nahezu alles Legumin durch 6,5 *cc* gefällt; was darüber noch in Lösung blieb, war äusserst gering.

Die Samen der gelben Lupine besitzen einen starken Proteïngehalt, der durch fraktionierte Fällung in zwei Extreme geteilt werden kann, die sich in Zusammensetzung und Eigenschaften so ziemlich unterscheiden, zumal bezüglich des Schwefelgehalts, indem die löslichere Fraktion dreimal so viel Schwefel enthält wie die weniger lösliche.

Die Fällungsgrenzen waren folgende:

	Untere Grenze *cc*	Das Meiste gefällt zwischen *cc*	*cc*	Obere Grenze *cc*
Konglutin (a), weniger löslich . .	4,2	4,3	6,0	7,2
Konglutin (b), mehr löslich . . .	4,6	6,4	8,2	8,7

Hieraus folgt, dass die zwei Extreme verschiedenen Proteïnen angehören und dass das löslichere bei höherer Sättigung gefällt wird wie das weniger lösliche.

Das Globulin aus der blauen Lupine zeigte nahezu dasselbe Verhalten wie das weniger lösliche Globulin der gelben Lupine, wobei die untere Grenze 4,4 *cc* beträgt, während mit 6 *cc* nahezu alles gefällt wird.

Phaseolin ist in starken Ammonsulfatlösungen löslicher als jedes bisher geprüfte Proteïn. Die untere Grenze wurde zu 6,4 *cc* gefunden. Mit 8,2 *cc* — mehr konnte wegen Übereinstimmung mit den anderen Bestimmungen nicht zugesetzt werden — befand sich noch eine erhebliche Menge Proteïn in Lösung. Wurde 1 *cc* der Phaseolinlösung mit 9 *cc* der gesättigten Lösung gemischt, so wurde alles gefällt. Die obere

Grenze scheint demgemäſs ein wenig unter 9 *cc* zu liegen. Folgende Tabelle enthält obige Bestimmungen nach der Löslichkeit jeder Proteïnsubstanz in Ammonsulfat geordnet:

Proteïn	Untere Grenze *cc*	Das Meiste gefällt zwischen *cc*	*cc*	Obere Grenze *cc*
Globulin (Juglansin), engl. Walnuss	2,8	2,8	4,6	6,6
„ „ , schwarze „	2,8	2,8	4,6	6,6
Edestin	3,0	3,0	4,0	4,2
Edestinmonochlorid	3,0	3,0	3,9	3,9
Leinsamenglobulin	3,1	3,3	4,6	4,7
Rizinusglobulin	3,1	3,3	4.3	4.5
Kürbissamenglobulin	3,3	3,5	4,1	4,4
Amandin	3,5	3.5	5,0	5,3
Korylin	3,7	3,7	5,3	6,6
Exzelsin	3,8	4,0	5,0	5,5
Konglutin (a)	4,2	4,3	6,0	7,3
Konglutin (b)	4,6	6,4	8,2	8,7
Baumwollsamenglobulin	4,6	5,0	6,0	6,4
Legumin	5,4	5,5	6,5	7,5
Phaseolin	6,4	6,5	8,2	8,8

Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen.

Von

M. Dittrich und **K. Hassel.**

(Antwort an Herrn G. v. Knorre.)

Vor einiger Zeit hatte Herr v. Knorre[1]) sich veranlasst gesehen, unsere Arbeiten: »Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung«[2]), sowie die gleichlautende Dissertation des einen von uns[3]) einer Kontrolle zu unterziehen, und er konnte dabei feststellen, dass es ihm im Gegensatz zu unseren Angaben in keinem Falle möglich war, eine scharfe Trennung des Mangans von Kupfer, Zink, Cadmium,

[1]) Diese Zeitschrift **43**, 1.

[2]) Ber. d. deutch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 3266 (1902); **36**, 284 und 1423 (1903).

[3]) K. Hassel, Inauguraldissertation Heidelberg 1903.

Nickel und Magnesium zu erhalten, da von dem Manganniederschlage stets nicht unerhebliche Mengen der anderen Metalle mitgerissen würden. Diese Resultate v. Knorre's machen den Eindruck, als ob wir im höchsten Grade ungenau gearbeitet und infolge dessen vollkommen Falsches publiziert hätten.

Obgleich wir von vorn herein von der Unrichtigkeit und Haltlosigkeit der Knorre'schen Behauptungen überzeugt waren, haben wir dennoch nochmals eine Trennung von Mangan und Kupfer, als der am schwersten von v. Knorre angegriffenen Trennung, durchgeführt[1]) und folgende Resultate erhalten:

Wir verwandten eine Lösung von Mangansulfat, in welcher nach Fällung durch Persulfat beim Glühen des Rückstandes im Platintiegel aus 20 *cc* **0,1016** *g* **Mn_3O_4** im Mittel von mehreren Bestimmungen erhalten wurden. Zu 20 *cc* dieser Lösung wurden 0,3838 *g* reinen Kupfervitriols ($CuSO_4 + 5H_2O$) = **0,0972** *g* **Cu** hinzugefügt und nach Verdünnung auf 400 *cc* und Zugabe von 3 *cc* starker Salpetersäure langsam bei Wasserbadwärme mit Ammoniumpersulfat gefällt; der Manganniederschlag wurde erst mehrere Male mit verdünnter, warmer Salpetersäure und sodann mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Es wurden erhalten: **0,1015** *g* **Mn_3O_4** und **0,0974** *g* **Cu** (elektrolytisch bestimmt). Die von uns erhaltenen Zahlen stimmen, wie wir nicht anders erwartet hatten, fast vollkommen genau mit den angewandten Mengen überein; der Manganniederschlag erwies sich als völlig kupferfrei. Die Trennung beider Metalle war also vollständig gelungen.

Ferner ersuchten wir die Herren Dr. Bollenbach und cand. chem. Dürr und Schlenk in ihnen unbekannten Salzgemischen den Mangangehalt zu ermitteln, um zu erfahren, ob es auch denjenigen, welche bisher noch nicht solche Fällungen und Trennungen ausgeführt hatten, möglich sei, sofort richtige Zahlen zu erhalten.

Herr Dr. Bollenbach fand in einer Mischung von je 20 *cc* einer Manganlösung, entsprechend 0,1010 *g* Mn_3O_4,

und etwa	0,5 *g*	$Ca(NO_3)_2$	:	0,1006 *g*	Mn_3O_4
« «	0,5 «	$ZnSO_4 + 7H_2O$	:	0,1006 «	«
« «	0,5 «	Kalialaun	:	0,1010 «	«
« «	0,5 «	$Cd(NO_3)_2$	:	0,1012 «	«
« «	0,5 «	$CuSO_4 + 5H_2O$	:	0,1014 «	«
« «	0,5 «	$MgSO_4 + 7H_2O$	:	0,1016 «	«

[1]) Die folgenden Versuche konnten erst jetzt nach Beendigung des Miltitärdienstjahres des einen von uns (Hassel) von diesem ausgeführt werden; daher die vielleicht auffallende Verzögerung der Antwort.

Dabei konnte in keinem der Glührückstände des Manganoxyduloxyds eine Spur des anderen Metalles nachgewiesen werden. Der aus der Cadmiumlösung erhaltene Niederschlag wurde noch feucht wieder in verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst und nach Verjagen des letzteren und Verdünnen durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Cadmium geprüft; es trat weder eine gelbe Fällung noch auch nur eine Gelbfärbung ein, Cadmium war also nicht mit dem Manganniederschlage mitgerissen worden.

Die Herren Dürr und Schlenk verwendeten eine Mangansulfatlösung, von der jeder Kubizentimeter 0,00498 *g* Mn_3O_4 enthielt.

Herr Dürr erhielt folgende Zahlen: In einer Mischung von

1. 18 *cc* dieser Lösung mit etwa 0,5 *g* $MgSO_4 + 7H_2O$: 0,0890 *g* Mn_3O_4, berechnet 0,0896 *g* Mn_3O_4.
2. 25 « « « « « 0,5 « $Ca(NO_3)_2$: 0,1250 *g* Mn_3O_4, berechnet 0,1245 *g* Mn_3O_4.
3. 23 « « « « « 0,5 « Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$: 0,1140 *g* Mn_3O_4, berechnet 0,1145 *g* Mn_3O_4.

In gleicher Weise bestimmte Herr Schlenk in einem Gemisch:

1. von 20 *cc* derselben Manganlösung und etwa 0,5 *g* Kadmiumsulfat 0,0983 *g* Mn_3O_4, berechnet 0,0996 *g*.
2. « 24 « « « und etwa 0,5 *g* Nickelsulfat 0,1189 *g* Mn_3O_4, berechnet 0,1195 *g*.
3. « 19 « « « und etwa 0,5 *g* Kupfervitriol 0,0950 *g* Mn_3O_4, berechnet 0,0946 *g*.
4. « 17 « « « und etwa 0,5 *g* Kupfervitriol 0,0845 *g* Mn_3O_4, berechnet 0,0847 *g*.

Alle diese so erhaltenen Zahlen geben mit genügender Schärfe den Beweis, dass die von uns beschriebene Trennungsmethode des Mangans von den verschiedenen Metallen auch in den Händen weniger Geübter mit bestem Vorteil verwendbar ist.

Wie konnte nun aber Herr v. Knorre zu so auffallenden Resultaten kommen, welche er in seiner Arbeit publiziert hat, obgleich er, wie er selbst angibt, unter genauer Innehaltung der von uns beschriebenen Vorsichtsmaſsregeln gearbeitet hat? Bei seinen Versuchen hat er vollkommen die von uns angewandten Substanzmengen ausser Acht gelassen. Dieser Grundfehler

durchzieht die ganze v. Knorre'sche Arbeit und, wenn v. Knorre die von uns angewandten Mengen des Mangansalzes und der anderen Metallsalze auch nur einigermafsen beachtet hätte, würde er sich wohl bald überzeugt haben, dass die von uns publizierte Methode sehr wohl brauchbar sei, und er hätte sich die ganze umfangreiche Arbeit ersparen können.

Wir verwenden, wie es bei derartigen Arbeiten im Allgemeinen üblich ist, etwa 1 *g* des Salzgemisches, in welchem die Menge des Mangansalzes ($MnSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$) gewöhnlich nicht mehr als 0,5 *g* beträgt. v. Knorre dagegen nimmt etwa 1,3 *g* Manganammoniumsulfat und fügt diesem jedesmal **2** *g* Kupfersulfat, beziehungsweise Zinksulfat u. s. w. hinzu, verwendet also im Ganzen mehr als **3** *g* Salzgemisch; bei Verwendung dieser ganz ungewöhnlich grossen Menge darf man sich freilich nicht wundern, wenn es v. Knorre nicht gelungen ist, genaue Trennungen zu erhalten. Der Grund des Misslingens liegt in den angewandten Mengen, nicht in der Methode.

Bereits im vorigen Jahre hatte der eine[1]) von uns Herrn v. Knorre, als er, ohne selbst, wie er angibt, über unsere Methode eigene eingehende Erfahrungen zu besitzen, diese schon einmal abfällig kritisierte[2]), darauf aufmerksam gemacht, dass die von ihm aus der Salinger'schen Arbeit angeführten Beispiele kaum in Betracht gezogen werden könnten, da bei den ungewöhnlich grossen Mengen der zu trennenden Substanzen (1 *g* Manganammoniumsulfat + 4 *g* Bittersalz; 5 *g* $MnSO_4 . 7H_2O$ + 5 *g* Zinkvitriol; 3 *g* $MnSO_4 . 7H_2O$ + 10 *g* Aluminiumammoniakalaun) ein vollständiges Auswaschen der Mangan-Niederschläge unmöglich ist. Dieser Hinweis hätte Herrn v. Knorre genügen sollen, sich nicht noch einmal demselben Vorwurf auszusetzen. Man hätte doch meinen sollen, dass, wenn v. Knorre unsere Arbeiten unter den gleichen Versuchsbedingungen wiederholt, er unter Berücksichtigung dieses Punktes nicht willkürlich die Mengenverhältnisse so nehmen sollte, wie es ihm beliebte, sondern wie wir es getan haben, und wie es im Allgemeinen bei analytischen Arbeiten üblich ist, das heisst, nicht mehr als 1 *g* Substanz für eine Analyse zu verwenden.

Aber noch weiter! Hätte Herr v. Knorre sich der Mühe unterzogen, seinen gewöhnlich mehr als ein Viertelgramm betragenden

---

[1]) M. Dittrich: Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen; Chemiker-Zeitung **27**, 196 (1903).

[2]) v. Knorre: Über quantitative Trennungen durch Persulfat in saurer Lösung; Chemiker-Zeitung **27**, 53 (1903).



MnO_2-Niederschlag nochmals zu lösen und von Neuem zu fällen — ein Verfahren, welches man gewöhnlich bei beträchtlicheren Niederschlägen einzuhalten pflegt — so würde er sich überzeugt haben. dass dann höchstens nur Spuren des anderen Metalles beim Mangan bleiben, und dass eine Trennung selbst bei Anwendung dieser enorm grossen Mengen noch ganz gut möglich ist.

Wir verfuhren analog wie v. Knorre und vermischten 50 *cc* unserer Manganlösung = **0,2538** *g* $\mathbf{Mn_3O_4}$ mit 2 *g* Kupfervitriol und bestimmten darin nach einmaliger Fällung das Mangan; wir fanden 0,2583 *g* Glührückstand, also ein Plus von 4,5 *mg*. Lösten wir aber bei Wiederholung des Versuchs den feuchten Niederschlag wieder auf und fällten ihn von Neuem, so erhielten wir **0,2538** *g* $\mathbf{Mn_3O_4}$, also genau die angewandte Menge, in dem wiedergelösten Niederschlage konnten wir erst nach zweistündigem Elektrolysieren nur eine ganz minimale Spur Kupfer nachweisen.

Bezüglich der Priorität der Trennung von Mangan und Chrom möchten wir auf folgendes hinweisen: In unserer ersten Mitteilung (Trennung des Mn von Mg, Zn und Al), Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin **35**, 3267 (1902), gaben wir an, dass wir bald über weitere derartige Trennungen berichten würden. Da war es wohl anzunehmen, dass wir in den Kreis unserer Untersuchungen auch das Chrom hineinziehen würden, und eine entsprechende Mitteilung darüber sandten wir am **9**. Januar 1903 an die Redaktion der Berliner Berichte, welche am **10**. Januar dort einging. Die von v. Knorre mehrfach zitierte Arbeit Max Salinger's: »Zur Kenntnis der Manganite« erschien im Heft 3 des 33. Bandes (1903) der Zeitschrift für anorganische Chemie, welches das Erscheinungsdatum: den **5**. Januar 1903, trägt und hier in Heidelberg durch die Buchhandlung erst am **12**. Januar zur Ausgabe gelangte. Bei Absendung unserer Arbeit an die Berichte am 9. Januar konnten wir daher keine Ahnung von der drei Tage später hier bekannt werdenden Salinger'schen Arbeit haben; eben so wenig hatten wir von dessen wohl noch 1902 in Berlin erschienener Dissertation Kenntnis erhalten.

Die Fällung des Mangans durch **langsames** Erwärmen der kalt mit Persulfat versetzten Flüssigkeit halten wir im Gegensatz zu v. Knorre für zweckmäfsiger, als wenn man wie dieser die Flüssig-

keit rasch zum Sieden bringt; im letzteren Falle scheidet sich der Niederschlag zwar schnell ab, ist aber oft braunflockig und reisst äusserst leicht andere Metalle mit, während er nach unseren Angaben feinpulverig schwarz sich zu Boden setzt und, wenigstens bei kleineren Mengen, nur sehr geringe Neigung zum Mitreissen besitzt. Dass unser Verfahren selbst bei den von v. Knorre angewandten grossen Mengen von Mangan und Kupfer bessere Resultate gibt, zeigt dieser selbst in seiner Arbeit Seite 11; einmal fällt er dort durch langsames Erwärmen das Mangan und erhält ein Plus von 4,6 *mg* CuO, genau wie wir oben auch, das zweite Mal dagegen bringt er das Mangan durch rasches Kochen zur Abscheidung, die dabei mitgerissene CuO-Menge beträgt 9 *mg*!

Nach dem Allen können wir an unseren früheren Mitteilungen über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung kein Wort ändern und betrachten hiermit die Sache für uns als erledigt.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich, Mai 1904.

Über die Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Produkten der Holzdestillation.

Von

M. J. Stritar und **H. Zeidler.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

I. Bestimmung des Methylalkohols in wässeriger Lösung bei Abwesenheit störender Substanzen.

Der Methanolgehalt wässeriger Lösungen von nicht allzu niedriger Konzentration kann, seitdem verlässliche Angaben über die Dichte von verdünntem Methylalkohol[1]) vorliegen, mit vollkommen befriedigender Genauigkeit auf densimetrischem Wege ermittelt werden; die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch natürlicherweise ziemlich beschränkt.

Die rasch und quantitativ erfolgende Umwandlung von Methylalkohol in Jodmethyl durch Jodphosphor und Jodwasserstoffsäure wurde

[1]) Dittmar und Fawsitt, diese Zeitschrift **29**, 83 (1890).

bereits von Krell[1]) zu seiner Bestimmung herangezogen; dessen von Grodzki und Krämer[2]) weiter ausgebildetes Verfahren ist denn auch, als das für die Wertbestimmung stark verunreinigter Lösungen best geeignete, in etwas veränderter Form seitens der englischen Regierung zur Prüfung des Denaturierungsholzgeistes vorgeschrieben worden.[3])

Zwei diesem Verfahren eigentümliche und dessen Genauigkeit recht sehr beeinträchtigende Fehlerquellen (Vermehrung des Jodidvolumens durch gelöste Fremdstoffe einerseits, Verminderung durch Verdampfungsverlust andrerseits) vermied Zeisel[4]) dadurch, dass er die Messung des gebildeten Methyljodides durch die weit sicherere Wägung der äquivalenten Jodsilbermenge ersetzte. Seine mit reinem Methylalkohol erhaltenen Resultate lassen in der Tat an Genauigkeit kaum etwas zu wünschen übrig und berechtigten ihn zu der Erwartung, dass seine Methode der »Methoxylbestimmung«, nachmals als »Jodidverfahren« bezeichnet, den Bedürfnissen der Praxis angepasst, bei der Wertbestimmung von Holzgeist und dergleichen Verwendung finden werde.

Bei der ausserordentlichen Raschheit, mit der die Bildung des Methyljodides aus Methylalkohol und Jodwasserstoffsäure von richtiger Konzentration (spezifisches Gewicht 1,70) selbst bei niedriger Temperatur verläuft, erschien es statthaft, die Einwirkung nicht im Einschlussrohre, wie es Zeisel getan hatte, sondern direkt im Jodidapparate vor sich gehen zu lassen, zumal der eine von uns vor mehreren Jahren in dieser Weise aus Äthylalkohol die theoretische Menge Jodsilber erhielt, ohne dass irgend welche besondere Vorsichtsmafsregeln nötig gewesen wären.

Die genaue Wägung eines so flüchtigen Stoffes wie Methylalkohol ist nun schwer mit hinreichender Genauigkeit auszuführen; da zu einer Bestimmung nicht mehr als etwa 0,03 *g* abzuwägen sind, macht ein leicht möglicher Wägefehler von 1 *mg* bereits 3 % der Gesamtmenge aus. Es ist daher ratsam, mit gemessenen Mengen verdünnter Lösungen zu operieren, wobei die Verdunstung merklicher Mengen Methanol so gut wie ausgeschlossen ist, wie aus den später mitgeteilten Versuchsergebnissen hervorgeht. Hierfür spricht auch noch der Umstand, dass

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1310 (1873); diese Zeitschrift **13**, 81.

2) Ebenda **7**, 1492 (1874); diese Zeitschrift **14**, 102.

3) Vergl. Klar, Technologie der Holzverkohlung, Berlin **1903**, S. 223.

4) Monatshefte f. Chemie **6**, 989 (1885); **7**, 406 (1886); diese Zeitschrift **29**, 359.

in der Praxis fast ausnahmslos schwache Lösungen zu untersuchen sein dürften, da die behufs Anwendung des Jodidverfahrens in vielen Fällen nötige Vorbereitung der Probe mit einer beträchtlichen Verdünnung Hand in Hand geht.

Nach den von Zeisel und Fanto[1]) bei der Bestimmung des Glyzerins in wässeriger Lösung gemachten Erfahrungen war auch in unserem Falle die Verwendung einer stärkeren Säure nötig, wie sich dies auch in der Tat gezeigt hat. Wir bedienten uns daher ausnahmslos der von den genannten Autoren vorgeschriebenen rauchenden Säure von einer 1,90 übersteigenden Dichte, die wir teils selbst nach dem Verfahren von Lothar Meyer bereiteten, teils von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, in völlig befriedigender Güte bezogen.

Behufs Herstellung einer *Lösung von genau bekanntem Methanolgehalt* haben wir zunächst reinen Bernsteinsäuredimethylester nach dem von E. Fischer[2]) vorgeschlagenen Verfahren durch mehrstündiges Erhitzen reiner Bernsteinsäure mit ihrem vierfachen Gewicht 5 % Schwefelsäure enthaltenden Methylalkohols dargestellt. Bei der beträchtlichen Löslichkeit des Esters selbst in stark verdünntem Methylalkohol erwies es sich als notwendig, ihn durch Zugabe von Kochsalz auszusalzen und mit Äther auszuschütteln. Die Reinigung des Produktes geschah durch fraktionierte Destillation im Vakuum, wobei dessen Hauptmenge unter 17,5 *mm* Druck bei 90,5 ° C. völlig konstant überging. Die Reinheit des Esters wurde durch die Methoxylbestimmung dargetan.

I. 0,0534 *g* Substanz ergaben 0,1732 *g* AgJ
II. 0,1384 „ „ „ 0,4424 „ „

Methoxyl (OCH_3) berechnet 42,49 %. Gefunden I. 42,8; II. 42,2 %.

4,3875 *g* Ester wurden mit $^{11}/_{10}$ der berechneten Menge $^{n}/_{1}$-Kalilauge im Einschlussrohre 3 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt, der Inhalt des Rohres nach dem Erkalten verlustfrei in einen $^{1}/_{4}$ *l*-Kolben gespült, mit reiner Essigsäure neutralisiert und bis zur Marke aufgefüllt. 5 *cc* der durch Absitzen geklärten Flüssigkeit, 0,0385 *g* Methylalkohol enthaltend, wurden im Kölbchen des Jodidapparates mit 13,5 *cc* reiner Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,96[3]) übergossen und dieses sofort

[1]) Zeitschrift f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich **5**, 729; Chem. Centralblatt 1902, I, 1424; diese Zeitschrift **41**, 636.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 3252 (1895).

[3]) Die so gebildete verdünnte Jodwasserstoffsäure besitzt die vorgeschriebene Konzentration von 57 % HJ der Säure von der Dichte 1,70.

an den bereits vollständig vorbereiteten Apparat angefügt; im übrigen wurde die Bestimmung genau nach der von Zeisel und Fanto für wässerige Glyzerinlösungen ausgearbeiteten Vorschrift im vereinfachten Apparate[1]) durchgeführt; die Operation dauerte vom Beginne des Siedens bis zur Abnahme der Vorlagen in keinem Falle länger als eine Stunde. Es lieferten hierbei 5 *cc*:

I. 0,2800 *g* AgJ entsprechend 0,0382 *g* CH_3OH,
II. 0,2797 « « « 0,0381 « « ,

gegenüber der wirklich vorhandenen Menge von 0,0385 *g* CH_3OH. Der prozentuelle Fehler erreicht somit im Maximum 1 % der berechneten Menge, übersteigt also nicht den bei quantitativen Analysen in der Regel zulässigen Betrag.[2])

Durch Verseifen von Dimethylsuccinat und Destillation haben wir uns grössere Mengen reiner Methanollösung hergestellt, von der 5 *cc*: I. 0,2900, II. 0,2910 *g* AgJ, im Mittel 0,2905 *g* AgJ lieferten, entsprechend 0,0396 *g* CH_3OH. Diese Lösung soll künftig als Stammlösung bezeichnet werden.

Bei dieser Gelegenheit liess sich der praktisch wichtige Nachweis erbringen, dass Methanollösungen von ähnlich niedriger Konzentration bei zweckmäfsiger Arbeitsweise *ohne merklichen Verlust destilliert werden können*. Von 100 *cc* einer durch Verseifung des Esters erhaltenen Methanollösung, die im Mittel dreier gut stimmender Versuche 0,0360 *g* Methylalkohol enthielt, wurden nach der Neutralisation mit Calciumkarbonat 50 *cc* abdestilliert, wobei zur Sicherheit ein Destillierapparat mit doppelt gebogenem Kühlrohre mit nur einer Korkverbindung verwendet wurde. Das auf 100 *cc* aufgefüllte Destillat enthielt in 5 *cc* 0,03585 *g* Methanol.

Der Methanolgehalt rein wässeriger Lösungen lässt sich also nach dem Jodidverfahren leicht und genau bestimmen. Bei der *praktischen Ausführung* ist nur darauf zu achten, dass die Konzentration der in den Apparat gebrachten Lösung nicht über 1 % und womöglich nicht unter 0,5 % beträgt.

Die Vorzüge des Jodidverfahrens kommen erst dann recht eigentlich zur Geltung, wenn es sich um die Gehaltsbestimmung solcher

[1]) Stritar, diese Zeitschrift **42**, 579 (1903).

[2]) Die in der Lösung ausser CH_3OH enthaltenen Stoffe, Kaliumsuccinat, Kaliumazetat und Essigsäure sind ohne Einfluss auf das Resultat.

Lösungen handelt, bei denen das Dichteverfahren unsicher wird; hier erweist sich jedoch in der Regel eine entsprechende, von Fall zu Fall verschiedene Vorbehandlung der zu untersuchenden Flüssigkeit notwendig, behufs Entfernung derjenigen Fremdsubstanzen, die entweder im Apparate Jodsilber liefern oder durch ihre Anwesenheit die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen würden, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen, grössere Mengen von Chloriden, Nitraten und dergleichen.

II. Bestimmung des Methylalkohols in Produkten der Holzdestillation.

Bevor wir unser Verfahren auf die Gehaltsbestimmung von Holzdestillaten anzuwenden versuchten, erschien es nötig, das Verhalten der darin vorkommenden Substanzen gegen Jodwasserstoffsäure, soweit solches nicht ohnedies schon bekannt, zu studieren. Von dieser Untersuchung waren alle im Rohholzessig vorhandenen Säuren ohne weiteres auszuschliessen, da sie durch einfache Destillation der neutralisierten Lösung weggeschafft werden können. Von sonstigen Bestandteilen erwähnt Klar[1]):

a) Alkohole, Äther und Ester: *Methylalkohol, Allylalkohol, Methylazetat, Methylazetal.*.
b) Aldehyde: *Formaldehyd, Azetaldehyd;* Furfurol, Methylfurfurol.
c) Ketone: *Azeton* und Homologe.
d) Basen: Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin.
e) Aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole.
f) Phenoläther: *Guajakol, Kreosol; Dimethyläther* des Pyrogallols und seiner Homologen.

Von den aufgezählten Substanzen waren nur die in Kursiv gesetzten in Betracht zu ziehen, da von den andern teils bekannt, teils mit Sicherheit zu erwarten ist, dass sie zur Bildung von Jodsilber keinen Anlass geben.

1. *Allylalkohol.* Dieser wichtige Bestandteil des Denaturierungsholzgeistes geht beim Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, ähnlich wie Glyzerin, in sekundäres Propyljodid über und liefert im Apparate quantitativ Jodsilber:

1,577 *g* von Kahlbaum bezogenen reinen Allylalkohols wurden zu 100 *cc* gelöst. 5 *cc* der Lösung ergaben I. 0,3173 *g*; II. 0,3188 *g*. im Mittel 0,3180 *g* AgJ, entsprechend 0,0786 *g* Allylalkohol; wirklich vorhanden 0,0789 *g*.

---

[1]) Technologie der Holzverkohlung, Berlin 1903, S. 35.

Für den vorhandenen und in einem Teile der dem Jodidverfahren unterzogenen Lösung nach der Bromadditionsmethode zu bestimmenden Allylalkohol muss daher eine entsprechende Korrektur angebracht werden (siehe Seite 396).

2. *Formaldehyd.* Wie bekannt, liefert Trioxymethylen beim Erhitzen mit Jodphosphor Methylenjodid [1]), das sich möglicher Weise mit alkoholischer Silbernitratlösung umsetzen konnte.

0,11 *g* Trioxymethylen (das unter diesen Umständen als mit Formaldehyd gleichbedeutend anzusehen ist, da es beim Erhitzen mit Säuren in diesen übergeht) lieferten bei vierstündiger Versuchsdauer im vereinfachten Apparate 0,124 *g* AgJ; die Reaktion war nach dieser Zeit nicht zu Ende, wie eine Nachbestimmung ergab. Dieser recht charakteristische, ungemein verlangsamte Reaktionsverlauf ist selbst bei Gegenwart von nur sehr geringen Mengen Formaldehyd noch daran zu erkennen [2]), dass nach einstündiger Dauer der Bestimmung ein deutlicher Beschlag von Jodsilber am Einleitungsrohr auftritt. Da nun die von uns in entsprechend vorbereiteten (siehe Seite 395) Lösungen von Holzessig und Rohholzgeistwasser ausgeführten Methoxylbestimmungen in einer Stunde stets vollendet waren und auch deren Reaktion mit Phenylhydrazinchlorhydrat, Eisenchlorid und Salzsäure [3]) stets nur auf die Anwesenheit sehr geringer Formaldehydmengen hindeutete, halten wir die Behauptung für gerechtfertigt, dass der hierdurch bedingte Fehler vollkommen zu vernachlässigen ist.

Dasselbe gilt von dem gleich zu besprechenden Methylal hinsichtlich des als Verseifungsprodukt auftretenden Formaldehydes.

3. *Azetaldehyd.* Da 0,1 *g* Metaldehyd im Apparate während zweier Stunden nur eine kaum wägbare Menge Jodsilber lieferte, die vielleicht einer Verunreinigung des — von Merck bezogenen — Präparates entstammt, kann von einem schädlichen Einflusse dieser Substanz keine Rede sein.

4. *Methylal, Methylazetal.* Methylal wird als Dimethyläther des dem Formaldehyd entsprechenden Methylenglykols $CH_2(OH)_2$ durch Alkalien nicht verseift, wohl aber durch Säuren, und liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure neben geringen Mengen eines anderen,

---

1) Beilstein, Handbuch I, 911.
2) Weiteres hierüber in der folgenden Abhandlung von Stritar.
3) Rimini, Chem. Centralblatt 1898, I, 1152.

schwer flüchtigen Jodides, wahrscheinlich CH_2J_2, zwei Verbindungsgewichte Jodmethyl, beziehungsweise Jodsilber; sein Methoxylgehalt wird daher als Methylalkohol mit bestimmt, und man müsste den Methylalgehalt der Lösung kennen, um das Resultat entsprechend korrigieren zu können. Eine in unserem Falle anwendbare Methode zu seiner Bestimmung ist jedoch nicht bekannt, weshalb vorläufig auf die bezügliche Korrektur verzichtet werden muss.

5. *Methylazetat.* Der grösste Teil des im rohen Holzessig vorhandenen Methylazetats wird zwar beim Passieren der Kalkblase verseift, doch gelangen stets geringe Mengen davon in's Destillat. Es liefert bei unserer Methode, gleichwie etwa vorhandene Homologen, die seinem Methoxylgehalt entsprechende Menge Jodsilber, gleichviel ob es gelegentlich der später zu besprechenden Vorbereitung der Lösung verseift wurde oder nicht. Behufs Ermittelung der betreffenden Korrektur (falls eine solche überhaupt wünschenswert erscheint) ist die Esterzahl [1]) des Holzgeistes in bekannter Weise [2]) zu bestimmen.

6. *Azeton.* Reine Handelsware lieferte uns im Apparate zwar geringe, doch wägbare Mengen Jodsilber; um zu entscheiden, ob diese von einer — bisher nicht beobachteten — Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Azeton herrühren oder einer Verunreinigung des käuflichen Produktes ihre Entstehung verdanken, haben wir durch trockene Destillation von reinem Calciumazetat bereitetes Rohazeton in die Bisulfitverbindung verwandelt und diese durch Destillation mit Natriumkarbonat zersetzt. 5 *cc* des Destillates, rund 0,1 *g* Aceton enthaltend, erzeugten beim Erhitzen mit HJ nur einen unwägbaren braunen Anflug am Einleitungsrohre des Apparates, der wahrscheinlich durch einen geringen Gehalt der Lösung an Schwefeldioxyd verursacht war.

Die Genauigkeit der Methanolbestimmung wird durch die Gegenwart selbst relativ grosser Quantitäten von Azeton nicht beeinflusst, wie folgender Versuch zeigt:

5 *cc* unserer Azetonlösung wurden mit 5 *cc* Stammlösung vermischt; 5 *cc* des Gemenges ergaben im Apparate 0,1455 *g* Jodsilber, entsprechend 0,01985 *g* CH_3OH, zufällig genau gleich der wirklich vorhandenen Menge.

7. *Guajakol und andere Phenoläther.* Die Wertbestimmung des rohen Holzessigs nach dem Jodidverfahren erscheint durch die darin gelöst enthaltenen Phenoläther einigermafsen kompliziert. Der grössere

---

1) Verseifungszahl nach Abzug der Säurezahl.

2) Krell, l. c.; Klar, l. c. S. 225.

Teil dieser Stoffe wird allerdings durch Neutralisation der sie hauptsächlich in Lösung haltenden Essigsäure, Filtration und Destillation der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung entfernt (Versuch e), gleichwohl gehen noch merkliche Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger aromatischer Methoxylverbindungen in's Destillat über.

Wir entfernten sie daraus durch Schütteln mit guter Tierkohle (Carbo carnis von Merck), wobei, wie unsere gleich zu beschreibenden Versuche beweisen, das als Hauptrepräsentant dieser Stoffgruppe anzusehende Guajakol seiner Lösung praktisch vollständig entzogen wird, während kleine Mengen ebenfalls adsorbierten Methylalkohols durch Waschen mit wenig Wasser leicht wieder in Lösung gebracht werden können.

a) 0,2 *g* Guajakol wurden in einem 100 *cc*-Mefskölbchen in ungefähr 70 *cc* Wasser gelöst, 1 *g* Tierkohle zugegeben, 10 Minuten geschüttelt, aufgefüllt, filtriert und vom Filtrate 50 *cc* abdestilliert; 5 *cc* des Destillates lieferten im Jodidapparate 0,0007 *g* Jodsilber, eine gewiss zu vernachlässigende Menge.

b) 50 *cc* Stammlösung wurden mit 0,5 *g* Tierkohle eine Viertelstunde geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert, wobei die ersten 10 *cc* nicht mit aufgefangen wurden. 5 *cc* des Filtrates ergaben im Apparate 0,2745 *g* Ag J entsprechend 0,03746 *g* CH_3OH, während die Stammlösung 0,0396 *g* in 5 *cc* enthalten hatte. Der Verlust betrug somit etwa 5 % der vorhandenen Menge.

c) 50 *cc* Stammlösung wurden wie in b) behandelt, jedoch direkt in einen 100 *cc*-Messkolben filtriert und mit kleinen Mengen Wasser sorgfältig gewaschen, bis das Volumen des Filtrates fast 100 *cc* betrug, dann aufgefüllt. 5 *cc* der Lösung lieferten 0.1456 *g* Jodsilber, entsprechend 0,01984 *g* CH_3OH; es war also kein Verlust eingetreten.

d) In 50 *cc* Stammlösung wurde 0,1 *g* Guajakol gelöst, die Lösung wie in c) weiter behandelt. 5 *cc* des wieder auf 100 *cc* aufgefüllten Filtrates lieferten I) 0,1471 *g*, II) 0,1457 *g* Ag J. Guajakol liess sich im Filtrate weder durch die Eisen- noch durch die viel empfindlichere Bromreaktion nachweisen, die auch bei Gegenwart von Methylalkohol noch 0,1 *g* im Liter deutlich erkennen lässt. Tierkohle entzieht also auch der Methylalkohol enthaltenden Lösung das Guajakol vollständig, ohne deren Methanolgehalt merklich zu beeinflussen.

e) In 50 *cc* des Holzessigs No. I wurde nach dem auf Seite 396 beschriebenen Verfahren der Gehalt an Methylalkohol zu 3,50 *g* in 100 *cc* bestimmt. Wurde die Behandlung mit Tierkohle weggelassen, so ergab sich der Methanolgehalt zu 3,59 *g*. Die Differenz beider Zahlen kann als Mafs für die nach der Destillation noch vorhandene, durch Tierkohle entfernte Menge von Phenoläthern angesehen werden.

Hierdurch erscheint zunächst freilich nur bewiesen, dass das niedrigste Glied der im rohen Holzessig aufgefundenen Reihe von Phenoläthern bei genauer Einhaltung der von uns befolgten Arbeitsvorschrift

eliminiert wird. Aus theoretischen Gründen wird dies aber auch bei den höheren Gliedern dieser Reihe in praktisch genügender Weise zutreffen, da die Löslichkeit dieser Stoffe in Wasser sich mit steigendem Verbindungsgewicht vermindert, während das Absorptionsvermögen der Tierkohle für sie immer günstiger wird.

Vorbereitung der Produkte der Holzdestillation behufs Anwendung des Jodidverfahrens.

a) *Rohholzgeist* (ausschliesslich Denaturierungsholzgeist). 5 *cc* werden in einer mit reinem Methylalkohol von bekannter Dichte ausgewogenen Pipette abgemessen und auf 500 *cc* verdünnt.

Der Methanolgehalt (*g* in 100 *cc*) ergibt sich durch Multiplikation des aus 5 *cc* der Lösung erhaltenen Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 272,94.

Nach Klar[1]) soll es bisweilen vorgekommen sein, dass dem Holzgeiste bei der Destillation Anteile des wertvollen Mittellaufes entzogen und durch Äthylalkohol ersetzt wurden. Ein derartiges betrügerisches Verfahren ist nicht unschwer zu entdecken: besonders die mangelnde Übereinstimmung zwischen der Dichte und dem nach unserem Verfahren ermittelten Methanolgehalt dürfte auf eine stattgehabte Verfälschung hinweisen, die dann durch fraktionierte Destillation des nach Grodzki und Krämer erhaltenen Jodidgemenges zu konstatieren wäre. Eine weitere Untersuchung der Ware fiele dann wohl als überflüssig weg.

b) *Rohholzgeistwasser*. 10 *cc*, bei Proben von mehr als 10 % Methanolgehalt 5 *cc*, werden in einem 100 *cc* fassenden Kölbchen mit 40 *cc* Wasser verdünnt, mit 0,5 *g* guter Tierkohle etwa eine Viertelstunde geschüttelt und dann durch ein befeuchtetes, gut anliegendes Filter von höchstens 9 *cm* Durchmesser, aus gutem (zum Beispiel schwedischem) Papiere in einen 100 *cc* Messkolben filtriert; das Kölbchen wird noch einigemal mit je 5 *cc* Wasser nachgespült und das Filter mit kleinen Portionen Wasser sorgfältig gewaschen, bis der Messkolben fast voll ist, dann wird bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

Kommt es auf einen Fehler von etwa 2 % der vorhandenen Menge nicht an, so kann man auf die Behandlung mit Tierkohle verzichten und die Bestimmung direkt in der auf das 10- bis 20 fache verdünnten Probe vornehmen.

---

[1]) l. c., S. 208.

Das gefundene Jodsilbergewicht, mit dem Faktor 27,294, beziehungsweise 54,588 multipliziert, ergibt die in 100 *cc* Rohholzgeistwasser enthaltenen Gramme Methylalkohol.

c) *Rohholzessig.* 50 *cc* werden mit Natriumkarbonat neutralisiert, auf 250 *cc* gebracht und durch ein trockenes Faltenfilter aus hinreichend dichtem Materiale filtriert[1]); 100 *cc* des noch ziemlich dunkel gefärbten, in der Regel jedoch völlig klaren Filtrates werden in einem ungefähr $^1/_4$ *l* fassenden Kolben mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und unter guter Kühlung destilliert, wobei man sich zur Vermeidung von Verlust eines dem auf S. 390 erwähnten ähnlichen Kühlapparates bedient, bis etwa 50 *cc* übergegangen sind. Das Destillat wird nach b) (S. 395) mit Tierkohle behandelt.

Die in 100 *cc* Holzessig enthaltenen Gramme Methylalkohol erfährt man durch Multiplikation des Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 13,647.

Ermittelung der Korrekturen.

Allylalkohol wird durch die vorbereitenden Operationen nicht oder nur zum Teile entfernt, es muss daher seine Quantität in einem aliquoten Teile, 25 *cc*, der dem Jodidverfahren unterworfenen Lösung durch Titration mit Bromidbromatlösung[2]) bestimmt werden, deren Konzentration man zur Vereinfachung der Rechnung so wählt, dass die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Bromsalzlösung direkt die vom erhaltenen Jodsilbergewicht abzuziehende Anzahl Milligramme angibt; bei Titration von 25 *cc* muss sie demnach 1,186 *g* $KBrO_3$ und 4,227 *g* KBr im Liter enthalten.

Zu der fraglichen, mit 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung lässt man nun unter beständigem Umschwenken in Intervallen von etwa einer Minute[3]) viertelkubikzentimeterweise Bromsalzlösung bis zum Auftreten der Gelbfärbung zufliessen; die auf diesem Wege erzielbare Genauigkeit genügt für den vorliegenden Zweck vollkommen, da der numerische Betrag der Korrektur[4]) vergleichsweise recht gering ist. Stellt man seine Anforderungen höher, so empfiehlt es sich, Bromsalzlösung im Überschusse zuzusetzen und das nunmehr vorhandene freie Brom jodometrisch zu bestimmen.

---

[1]) Die ersten Anteile des Filtrates werden natürlich nicht mit aufgefangen.

[2]) 1 Verbindungsgewicht Kaliumbromat ($KBrO_3$) auf 5 Verbindungsgewichte Bromkalium enthaltend.

[3]) Andernfalls wird leicht bedeutend übertitriert.

[4]) Vergl. hierüber die auf S. 399 mitgeteilten Belegzahlen.

Über die Ermittelung der Korrektion für vorhandenes *Methylazetat* wurde das Nötige bereits S. 393 mitgeteilt.

Analytische Belege:
Vergleichende Bestimmungen nach dem Jodidverfahren einerseits, nach dem Dichteverfahren andrerseits.

Wir haben es selbstverständlich nicht unterlassen, das eben beschriebene Verfahren an einer Reihe von Holzdestillaten zu erproben. Zum Vergleich wurde nicht die Grodzki-Krämer'sche Methode herangezogen, die ja in der Praxis kaum angewendet wird, sondern eine Art Ausbeutebestimmung, die zum Zwecke der Betriebskontrolle in einigen der bedeutendsten Holzdestillationsanlagen in Verwendung steht und deren Resultate uns als befriedigend bezeichnet wurden. Zur Untersuchung gelangten vier Holzessige und drei Proben von Rohholzgeistwasser, auch Dünnlauf genannt.

Rohholzessig. Der Methanolgehalt wurde sowohl nach dem neuen Tierkohlejodidverfahren als nach dem eben erwähnten technischen Verfahren bestimmt, dessen Beschreibung hier in Kürze gegeben sei:

„Holzessig wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Kochsalz gesättigt (zur Feststellung der Volumveränderung diente uns ein Messkolben mit zwei Marken, bei 50 und 55 *cc*), wodurch die teeröligen Bestandteile als Ölschicht abgeschieden werden. Von der klaren, entfärbten (??) Salzlauge werden 1500 *cc* abgehebert und in einem Metallgefässe von zirka 4 *l* Inhalt destilliert. Die übergehende Flüssigkeit tropft in einen weithalsigen, 1 *l* fassenden Kolben, der mit 100 *g* festen Natronhydrats beschickt und durch einen doppelt durchbohrten Stopfen sowohl mit dem Destillationskühler als auch einem gut funktionierendem Rückflusskugelkühler verbunden ist. Das Lösen des Natriumhydroxydes im Destillat wird durch häufiges Umschütteln befördert; dabei tritt starke Erwärmung und Bildung von aldehydharzartigen Produkten auf. Wenn die Flüssigkeitsmenge in der Vorlage 500 *cc* beträgt, wird die Destillation abgebrochen; dann wird noch eine halbe Stunde gelinde am Rückflusskühler gekocht und schliesslich destilliert, bis 250 *cc* abgetrieben sind.

Von dieser fast farblosen Flüssigkeit werden, nachdem sie mit 50 *cc* konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist (Unterschichtung, um Verluste durch Erwärmung zu vermeiden), 150 *cc* in ein genau geeichtes 150 *cc*-Kölbchen abdestilliert, schliesslich wird das spezifische Gewicht des (in der Folge mit A bezeichneten) Destillates bestimmt.[1])

Die zuletzt erhaltene methylalkoholische Flüssigkeit ist farblos und trübt sich beim Verdünnen mit Wasser nicht, bräunt sich aber auf Zusatz von konzen-

[1]) Wir destillierten 200 *cc* ab und bedienten uns des sehr bequemen von Ostwald verbesserten Sprengel'schen Pyknometers (diese Zeitschrift 39, 112).



trierter Schwefelsäure; sie enthält Azeton und durch Kaliumpermanganat zerstörbare Substanzen. Durch Zugabe von konzentrierter Kaliumpermanganatlösung bis zur auftretenden Rötung und nachfolgende Destillation kann sie von den wesentlichen Verunreinigungen bis auf Azeton befreit werden. (Destillat = B.) Aus ihrem spezifischen Gewichte ist dann der Gehalt des Rohessigs an reinem Methylalkohol (nach Abzug des gewichtsanalytisch zu bestimmenden Azetons, dessen spezifisches Gewicht bei der vorhandenen geringen Menge als gleich mit dem des Methylalkohols gerechnet wird) zu ermitteln.

Für den Betrieb genügt die abgekürzte Methode. Ihre Resultate weichen zwar um einen geringen Betrag von den wahren Werten ab, aber sie stimmen gut unter einander überein und sind deshalb als Vergleichszahlen für eine Kontrolle der Methylalkoholausbeute verwendbar."

Die Bestimmung des Methanolgehaltes der Destillate A und B haben wir 1. densimetrisch unter Benutzung der im Holzgeisthandel gebräuchlichen Tabelle von Tralles, 2. desgleichen nach der von Dittmar und Fawsitt[1]) berechneten Tabelle, 3. nach dem Jodidverfahren (ohne Allylkorrektur) vorgenommen.

Die erhaltenen Zahlen sind nebst den Resultaten des Tierkohlejodidverfahrens in den nachstehenden Zusammenstellungen verzeichnet.

»Technisches« Verfahren.

Holzessig No		1.	2.	3.	4.
55 *cc* Holzessig gaben Salzlauge	*cc*	57,5	59,0	57,8	58,5
Dichte des auf **200** *cc* aufgefüllten Destillates	A	0,9612	0,9689	0,9547	0,9672
	B	0,9676	0,9696	0,9555	0,9677
In 100 *cc* des Destillates enthaltenes Azeton *g*	B	—	0,750	0,450	0,375
Von 5 *cc* des auf 5:250 verdünnten Destillates geliefertes AgJ *g*	A	—	0,1338	0,2005	0,1465
	B	0,1610	0,1312	0,2000	0,1425
Methanolgehalt (*g* in 100 *cc*) berechnet aus der Dichte nach den Tabellen von Tralles im Destillate	A	3,74	3,05	5,34	3,21
	B	3,10	2,85	5,22	3,10
Methanolgehalt berechnet aus der Dichte nach den Tabellen von Dittmar u. Fawsitt im Destillate	A	3,32	2,67	3,91	2,83
	B	2,75	2,49	3,78	2,74
Methanolgehalt berechnet aus dem erhaltenen Jodsilber im Destillate	A	—	2,59	3,83	2,83
	B	3,06	2,54	3,82	2,75

[1]) l. c.

Tierkohle-Jodidverfahren.

Holzessig No.		1.	2.	3.	4.
Erhaltenes Jodsilber	g	0,2535	0,1969	0,3078	0,2133
Allylkorrekur	g	0,0065	0,0139	0,0106	0,0112
Korrigiertes Ag J-Gewicht	g	0,2470	0,1830	0,2972	0,2021
Hieraus berechn. Methanolgehalt (g in 100 cc)		3,85	2,50	4,06	2,76

Rohholzgeistwasser. Der Gehalt wurde (unter Berücksichtigung der Allylkorrektur) ohne (a) und mit Tierkohlebehandlung (b) in der auf das zwanzigfache verdünnten Probe bestimmt. Die Resultate enthält folgende Tabelle:

Rohholzgeistwasser No.			2.	3.	4.
Gewogenes Jodsilber	g	a	0,1605	0,3550	0,1117
		b	0,1578	0,3510	0,1107
Allylkorrektur		a u. b	0,0070	0,0037	0,0054
Korrigiertes Jodsilbergewicht		a	0,1535	0,3513	0,1063
		b	0,1508	0,3493	0,1053
Hieraus berechn. Methanolgehalt (g in 100 cc)		a	8,38	9,57	5,80
		b	8,24	9,40	5,75

Die Ergebnisse der Vergleichung des »Technischen« Verfahrens mit dem Tierkohlejodidverfahren lassen sich in folgender Weise kurz zusammenfassen:

1. Das technische Verfahren lieferte uns im Allgemeinen richtige, das heisst mit denen des neuen Verfahrens übereinstimmende Werte, sobald der Methanolgehalt des Holzessigs etwa 3 % nicht überstieg; sonst gelingt es unter den eingehaltenen Bedingungen wahrscheinlich nicht, den Methylalkohol quantitativ in's Destillat überzuführen.

2. Die Gehaltsberechnung aus der Dichte muss nach den Tabellen von Dittmar und Fawsitt ausgeführt werden; die alkoholometrischen Tabellen von Tralles oder Fownes sind hierfür gänzlich ungeeignet.

3. Die »abgekürzte Methode« (S. 398) entspricht ihrem Zwecke vollkommen, sofern an die Genauigkeit keine allzu hohen Anforderungen gestellt werden.

Wenn nun auch die Genauigkeit des technischen Verfahrens innerhalb gewisser Grenzen nicht viel zu wünschen übrig lässt, so genügt es doch hinsichtlich Einfachheit und Sicherheit der Ausführung wohl nur ganz bescheidenen Ansprüchen. Die Destillationen müssen mit peinlicher Sorgfalt durchgeführt werden, und selbst dann können unvorhergesehene und unbemerkte Verluste auftreten, zum Beispiel wenn der ziemlich komplizierte Destillierapparat während der Arbeit undicht wird; einer derartigen Ursache sind wir auch geneigt, die bei Holzessig No. 1 beobachteten, sonst kaum zu erklärenden beträchtlichen Differenzen zuzuschreiben.

Das Verfahren ist ausserdem sehr zeitraubend. Die Bestimmung der Volumveränderung beim Aussalzen und die Klärung der Salzlauge dauert mindestens 24 Stunden, mitunter sogar einige Tage, die fortwährende Aufmerksamkeit erheischenden Destillationen nebst Dichte- und Azetonbestimmung einen ganzen Tag.

Das bei normaler Geschicklichkeit leicht und fehlerfrei ausführbare Jodidverfahren hingegen erfordert einen weit geringeren Aufwand an Zeit und Material. Man benötigt nicht mehr als 50 *cc* Substanz — gegen 2 *l* beim technischen Verfahren — an Zeit aber höchstens 5—6 Stunden (Vorbereitung der Lösung und Apparatur drei, Bestimmung im Jodidapparate eine, Filtration, Trocknung[1]) und Wägung des Jodsilbers eine bis zwei Stunden. Die Ermittelung der Allylkorrektur kann bequem nebenbei vorgenommen werden.

Nach dem neuen Verfahren sind endlich mit Leichtigkeit auch bei beschränktem Raume mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführbar.

Diesen Vorzügen gegenüber können die um ein geringeres höheren Materialkosten des Jodidverfahrens[2]) wohl kaum in Betracht kommen.

Wien, Mai 1904.

---

[1]) Vergl. Stritar, diese Zeitschrift **42**, 579 (1903).

[2]) 1 M. 35 Pfg. an Jodwasserstoffsäure und Silbernitrat für eine Analyse, ein Betrag, der bei rationeller Wiedergewinnung von Jod und Silber aus den Rückständen eine entsprechende Minderung erfährt (Zeisel und Fanto, diese Zeitschrift **42**, 576 [1903]).

Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd.

Von

M. J. Stritar.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Auf den ziemlich bedeutenden Gehalt des käuflichen Formaldehydes an Methylalkohol hat schon Duyk[1]) hingewiesen; er destillierte die auf das doppelte Volumen verdünnte Probe mit Ammoniak und etwas Natriumkarbonat, neutralisierte das Destillat mit Schwefelsäure und destillierte nochmals; der Methanolgehalt dieser Lösung wurde nach Grodzki und Krämer[2]) bestimmt. Die gefundenen Zahlen bewegen sich zwischen 3 und 10 %.

Einfacher gestaltet sich die Manipulation bei Anwendung des Jodidverfahrens, dessen Brauchbarkeit zur Gehaltsbestimmung wässeriger Lösungen von Methylalkohol bereits gezeigt wurde.[3])

Der Verlauf der Operation ist folgender:

5 *cc* Formalin werden mit 100 *cc* Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Überschusse versetzt (zirka 10 *cc* 12prozentiger Lösung dürften wohl stets genügen); man destilliert 50 *cc* in einen 100 *cc*-Messkolben ab, säuert mit reiner Essigsäure schwach an und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf.

5 *cc* der so erhaltenen, Formaldehyd nur mehr in unschädlichen Spuren enthaltenden Lösung werden dem Jodidverfahren unterworfen.

Der Gehalt des untersuchten Formaldehydes an Methylalkohol (*g* in 100 *cc*) ergibt sich durch Multiplikation des gefundenen Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 54,57.

Analytische Belege. Formaldehyd liefert im Apparate Jodsilber, wahrscheinlich infolge Bildung von Methylenjodid, CH_2J_2[4]). So ergaben 0,11 *g* Trioxymethylen bei vierstündiger Dauer der Bestimmung 0,124 *g* Jodsilber, während bei quantitativem Verlaufe der Reaktionen

$$CH_2O + 2HJ = CH_2J_2 + H_2O;\ CH_2J_2 + 2AgNO_3 \rightarrow 2AgJ$$

1,7 *g* AgJ hätten erhalten werden müssen. Die Reaktion war indessen

---

1) Ann. chim. anal. appl. **6**, 467; Chem. Centralblatt 1901, II, S. 1370.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **7**, 1492 (1874); diese Zeitschrift **14**, 102.

3) Stritar und Zeidler, diese Zeitschrift **43**, 387 (1904).

4) Beiläufig gesagt, liefert Azetaldehyd (in Form von Metaldehyd in den Apparat gebracht) nur Spuren von Jodsilber.

noch nicht zu Ende, denn eine zweistündige Nachbestimmung lieferte noch 0,0149 *g* Jodsilber.

Dieser eigentümlich langsame Verlauf der Reaktion ist für Formaldehyd charakteristisch; schon die geringen Mengen dieser Verbindung, die bei der vorgeschriebenen Destillation mit Ammoniak in's Destillat übergehen, verraten sich durch das Auftreten eines Beschlages von Jodsilber am Einleitungsrohr nach einstündiger Versuchsdauer, zu welcher Zeit alles dem Methylalkohol entstammende Methyljodid schon längst übergetrieben ist.

Die Genauigkeit der erlangten Resultate wird hierdurch, wie folgende Versuche zeigen, so gut wie gar nicht beeinträchtigt:

1. Ungefähr 50 *cc* eines in der beschriebenen Weise von der Hauptmenge des Formaldehydes befreiten Destillates wurden zur Entfernung des die Titration störenden Ammonsalzes destilliert, das Destillat auf 100 *cc* aufgefüllt; 5 *cc* desselben lieferten 0,1483 *g* Jodsilber.

2. 10 *cc* des Destillates verbrauchten bei der nach Romijn [1]) ausgeführten Formaldehydbestimmung 0,020 *g* J, entsprechend 0,0024 *g* Formaldehyd. Die in den Jodidapparat gebrachten 5 *cc* enthielten daher nur 0,0012 *g* Formaldehyd, welch' geringe Menge selbst bei vierstündiger Dauer höchstens 0,0015 *g* AgJ geliefert hätte, also nicht mehr als 1 % der wirklich vorhandenen Menge.

3. Nichtsdestoweniger wurde in 50 *cc* des Destillates auch dieser geringe Rest des Formaldehydes durch Behandlung mit Jodlösung (bei Gegenwart von NaOH) in geringem Überschusse [2]), genaues Zurücktitrieren und Destillation der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit entfernt, welche Operation den in der Lösung enthaltenden Methylalkohol nicht angreift. Die nunmehr von 5 *cc* der auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Flüssigkeit produzierte Menge Jodsilber betrug 0,1478 *g*, mithin nur 0,0005 *g* weniger als vor der Behandlung mit Jod.

Zum Schlusse mögen zwei an Handelsprodukten ausgeführte Bestimmungen Platz finden.

1. Formalin, der chemischen Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering, Berlin, 39,8 *g* Formaldehyd in 100 *cc* enthaltend.

a) Bei der in angegebener Weise ausgeführten Bestimmung wurden erhalten 0,3075 *g* AgJ; hieraus ergab sich der Methanolgehalt zu 16,8 *g* in 100 *cc*.

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 18.

[2]) CH_2O geht hierbei in Natriumformiat über.



b) Die mit Ammoniak im Überschusse versetzte Formalinlösung blieb vor der Destillation 18 Stunden sich selbst überlassen; im Übrigen wurde wie in a) verfahren. Gewogen 0,3060 *g* AgJ, berechneter Methanolgehalt 16,5 *g* CH_3OH.

c) Das wie in b) erhaltene Destillat wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure nochmals destilliert und auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Gewogen 0,3028 *g* AgJ, entsprechend 16,5 *g* CH_3OH in 100 *cc*.

Die Übereinstimmung der drei Zahlen beweist, dass das beschriebene einfache Verfahren genügt.

2. Formaldehyd von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, 38,5 *g* CH_2O in 100 *cc* enthaltend. Die wie in 1 a) ausgeführte Methanolbestimmung (erhalten 0,2773 *g* AgJ) ergab einen Gehalt von 15,14 *g* in 100 *cc*.

Der Gehalt des Handelsproduktes an Methylalkohol kann somit eine dem Fabrikanten ziemlich unerwünschte Höhe erreichen, der bei unzweckmäſsig geleitetem Betriebe einen recht beträchtlichen Teil (bis zu $^1/_4$) des wertvollen Ausgangsmateriales verliert. Das beschriebene einfache und genaue Verfahren dürfte daher zum Zwecke der Betriebskontrolle unter Umständen gute Dienste leisten.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Einige neue Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Körper in verdünnter Lösung bringt G. Guglielmo[1]) in Vorschlag. Die Methoden gründen sich auf psychrometrische Bestimmungen. Zum Beispiel befinden sich in dem abgeschlossenen Raume über der zu unter-

[1]) Rendic. Acad. Lincei 1901, **2**, 232; durch Zeitschrift f. physikal. Chemie **44**, 634.

suchenden Lösung zwei Thermometer. Die Kugel des einen derselben ist mit Filtrierpapier umgeben, welches mit dem Lösungsmittel getränkt ist. Je nach der Konzentration der Lösung wird dieses Lösungsmittel in dem Filtrierpapier rascher oder langsamer verdunsten und so eine verschieden grosse Differenz in dem Quecksilberstand beider Thermometer bedingen. Aus dieser kann dann das Molekulargewicht berechnet werden. Da experimentelle Belege nicht gegeben werden, lässt sich über die Anwendbarkeit der Methoden noch kein Urteil gewinnen.

Die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung. Zur Ermittelung der Konstitution einer Reihe organischer Säuren hat vor mehreren Jahren F. W. Küster[1]) Leitfähigkeitsmessungen an den Natriumsalzen dieser Säuren ausgeführt. Da die Säuren sehr unbeständig waren, wurden die Natriumsalze nicht erst rein dargestellt und zu bestimmter Konzentration gelöst, sondern Natronlaugen bekannter Konzentration wurden im Leitfähigkeitsgefäss mit den festen Säuren neutralisiert. Da die Leitfähigkeit in dem Zeitpunkt gemessen werden musste, wo gerade die Neutralisation eintrat, wurde versucht, den Neutralpunkt durch Indikatoren zu bestimmen. Dabei stellte es sich heraus, dass die Leitfähigkeitsmessung selbst den Neutralpunkt anzeigt, und zwar schärfer als der empfindlichste Indikator.

Zu Grunde lag folgende Überlegung: Während die Säure unter ständigem Umrühren in Lösung ging, wurden die schnell wandernden Hydroxyl-Ionen durch die langsamen, kompliziert zusammengesetzten, organischen Anionen ersetzt. Hierdurch ging die Leitfähigkeit zurück, bis die der Natronlauge äquivalente Menge der Säure gelöst war. Da sich nun auch noch eine gewisse Menge freier Säure auflöste, nahm die Leitfähigkeit wieder zu, infolge des Auftretens der entsprechenden Mengen leicht beweglicher Wasserstoff-Ionen. Die Änderung der Leitfähigkeit, sowie die Bestimmung des dem Neutralpunkt entsprechenden Minimums, konnte ganz scharf auf der Brückenwalze erkannt werden.

Somit lag der Gedanke nahe, dass sich der Neutralisationspunkt zwischen Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsbestimmung schärfer festlegen lasse als durch Indikatoren.

Eingehende Untersuchungen hierüber hat F. W. Küster[2]) neuerdings in Gemeinschaft mit M. Grüters ausgeführt.

---

1) Liebig's Annalen **296**, 140.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **35**, 454.

Die in der Alkalimetrie und Azidimetrie gebräuchlichen Indikatoren teilt man in zwei scharf getrennte Gruppen, in die Indikatoren auf Wasserstoff-Ionen und in die Indikatoren auf Hydroxyl-Ionen. Jeder, auch der empfindlichste Indikator reagiert aber erst auf eine gewisse, minimale Konzentration der Wasserstoff-Ionen; ebenso ist es bei den Indikatoren auf Hydroxyl-Ionen. Der wirkliche Neutralpunkt liegt zwischen beiden durch die Indikatoıen angegebenen Punkten, keineswegs aber immer in der Mitte.

Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen geben die Verfasser in folgenden Sätzen:

1. In Fällen wo Niederschläge oder Färbungen die Anwendung von Farbenindikatoren unmöglich machen, lässt sich der Neutralpunkt leicht und sehr scharf durch Leitfähigkeitsmessung erkennen.

2. Lösungen, die mit einem Indikator auf Hydroxylionen (Phenolphtaleïn) eingestellt sind, sind bei Benutzung eines Indikators auf Wasserstoffionen (Methylorange) nicht scharf richtig. Die Abweichungen sind abhängig von der Konzentration (dem Volum) und von der Gegenwart von Neutralsalzen (Chlornatrium etc.).

3. Mit Phenolphtaleïn als Indikator sollte man bei genauen Titrationen stets nur Barytwasser verwenden. Natronlauge und Kalilauge geben wegen des variablen Gehaltes an Karbonat Abweichungen, die in unkontrollierbarer Weise von Zufälligkeiten abhängen.

4. In karbonatfreien Lösungen gibt Phenolphtaleïn Umschläge, die mit dem wahren Neutralpunkt fast absolut zusammenfallen. Methylorange ist unempfindlicher, die Empfindlichkeit unter dem Einfluss verschiedener Umstände (Verdünnung, Neutralsalze) variabel.

Einen Kompensationsapparat mit Messbrücke beschreibt O. Wolff[1]. Der Kompensator und die Wheatstone'sche Brücke erfordern Batterie und Galvanometer; da ausserdem bei dem Kompensator ein vollständiger Widerstandssatz vorhanden ist, der für die Wheatstone'sche Brücke als Vergleichs-Widerstandskasten benutzt werden kann, so hat der Verfasser durch Hinzufügung der Verzweigungswiderstände und der nötigen

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **23**, 301.

Umschaltungen einen Doppelapparat konstruiert, der einfach zu handhaben ist.

Einige Modifikationen physikalisch-chemischer Messinstrumente beschreibt A. S. Cushman[1]).

Eine abgeänderte Kohlrausch-Ostwald'sche Zelle zu elektrolytischen Arbeiten besteht aus einem zylindrischen Glas mit zweifach durchbohrtem Ebonitverschluss. Durch die Bohrungen führen Glasröhren mit unten eingeschmolzenen, horizontalen Platinelektroden, die in dem Ebonitverschluss beliebig auf und ab geschoben werden können. Seitlich angebrachte Schrauben halten sie in der gewünschten Höhe. Derselbe Verfasser beschreibt ferner eine modifizierte Ostwald'sche Bürette[2]) zum Ausmessen kalibrierter Gefässe. Der Verfasser geht von der irrigen Ansicht aus, die kleine Kalibrierpipette sei von Ostwald nur mit einer unteren und einer oberen Marke, zwischen denen genau 2 *cc* Zwischenraum ist, vorgeschlagen worden, und empfiehlt deshalb, statt der oberen Marke eine Teilung anzubringen. Er gibt damit aber nichts anderes an als die ursprüngliche Ostwald'sche Vorrichtung.

Die Korrektionswerte des Quecksilbermeniskus für die Röhrenweiten 2—25 *mm* hat vor einigen Jahren L. W. Winkler[3]) bestimmt.

Zu ganz anderen Werten führten die Untersuchungen von H. Göckel.[4]) Infolge dessen hat neuerdings L. W. Winkler[5]) nach einer anderen Methode neue Messungen ausgeführt, deren Resultate mit den früher gefundenen Werten gut übereinstimmen. Als endgültige Zahlen setzt er die Mittelwerte der früher und der jetzt gefundenen Werte.

Die folgende Tabelle gibt die durch graphische Interpolation erhaltenen Korrektionswerte für 20° C.:

1) Chem. News **85**, 76.

2) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 548.

3) Diese Zeitschrift **40**, 403.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 49.

5) Ebendaselbst **16**, 718; vom Verf. eingesandt.

Tabelle 1.

Durchmesser der Röhre	für trockenes Quecksilber		für benetztes Quecksilber	
mm	mm	cc	mm	cc
1	0,14	0,00011	0,17	0,00013
2	0,27	0,00085	0,34	0.00107
3	0.36	0,00255	0,45	0.00318
4	0.44	0,0055	0,54	0,0068
5	0,49	0,0096	0,60	0,0118
6	0,53	0,0150	0,65	0,0184
7	0.56	0,0216	0,69	0,0266
8	0,58	0,0292	(,71	0,0357
9	0.59	0,0375	0,73	0,0464
10	0.60	0,0471	0,74	0,0581
11	0.60	0,0570	0,75	0,0713
12	0,60	0.068	0,75	0,085
13	0,59	0,078	0,74	0,098
14	0.58	0,089	0,73	0,112
15	0,57	0,101	0,72	0,127
16	0,56	0,113	0,71	0,143
17	0,55	0,125	0,70	0,159
18	0.53	0,135	0,68	0,173
19	0 52	0,147	0,67	0,190
20	0,50	0,157	0,65	0,204
21	0,49	0.170	0,63	0,218
22	0.47	0,179	0,61	0,232
23	0.45	0,187	0,59	0,245
24	0,43	0,195	0,56	0.253
25	0,41	0,201	0,54	0.265

Weiterhin hat Winkler auch die Korrektionswerte der Wassermenisken für 20° C. bestimmt. Die Ergebnisse seiner Messungen finden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle 2.

Durchmesser der Röhre	Korrektionswert	
mm	*mm*	*cc*
1	0,17	0.00013
2	0,32	0,00101
3	0,45	0,00318
4	0.56	0,0070
5	0,65	0,0128
6	0,73	0,0206
7	0,80	0.0308
8	0,86	0,0432
9	0,93	0,0592
10	0,99	0,0778
11	1,04	0,0988
12	1,08	0,122
13	1,10	0,146
14	1,12	0,172
15	1,14	0,201
16	1,13	0,227
17	1,12	0,254
18	1,11	0,283
19	1,10	0,312
20	1,08	0,339
21	1,05	0,364
22	1,03	0,392
23	1,00	0,415
24	0,97	0,439
25	0,94	0,461

Ein optisches Pyrometer, das auf der Photometrie einer homogenen Strahlung beruht, haben L. Holborn und F. Kurlbaum[1]) konstruiert. Während bei photometrischen Methoden gewöhnlich ein konstantes Vergleichslicht benutzt wird, dient hier als Vergleichslampe ein elektrisch glühender Draht oder Faden, dessen Helligkeit reguliert und durch die Stärke des Heizstroms in einfacher Weise gemessen wird. Hinsichtlich der Einzelheiten der Einrichtung und der Anwendung, welche die Verfasser von ihrem Instrumente gemacht haben, verweise ich auf das Original.

---

[1]) Annalen d. Physik [4. F.] **10**, 225.

Ein Beckmann-Thermometer[1] **mit Hilfsteilung** an dem oberen Quecksilberreservoir beschreibt Kühn[2]. Dasselbe ermöglicht ein bequemes und sicheres Einstellen auf ein beliebiges Temperaturintervall in der in $^1/_{100}$ Grade geteilten Skala. Die Vorrichtung ist aus Figur 34 ersichtlich. Man kann kontrollieren, auf welchen Grad beim letzten Gebrauch das Thermometer eingestellt war, man kann daher auch sofort feststellen, ob man Quecksilber zu- oder abzuklopfen hat. Muss Quecksilber in das Reservoir abgelassen werden, so bringt man durch Neigen des Thermometers nach vorn das Quecksilber im oberen Teil des Reservoirs zum Anschluss an den Faden, erwärmt dann durch eine Flamme das Quecksilbergefäss, bis der gewünschte Grad an der Hilfsteilung erreicht ist. Durch einen plötzlichen Ruck nach unten oder durch leichtes Klopfen auf einen Tisch wird das übrige Quecksilber auf einmal vom Faden abgetrennt und der im Moment des Abtrennens angezeigte Grad auf der Hilfsteilung wird vom Fadenende in der Mitte der in $^1/_{100}$ Grade geteilten Skala angezeigt werden. Soll Quecksilber aus dem Reservoir zurückgebracht werden, so bringt man gleichfalls durch Erwärmen des Quecksilbergefässes den Faden zum Anschluss an den im Reservoir befindlichen, lässt durch Abkühlen so viel einziehen, bis der gewünschte Grad erreicht ist, und trennt wieder ab wie oben. Das Thermometer ist von der Firma Dr. Siebert & Kühn, Kassel zu beziehen.

Fig. 34.



Im Anschluss hieran sei eine Abhandlung von Kühn[3] über die Prüfung der Thermometer, welche neue Gesichtspunkte nicht bietet, erwähnt.

[1] Vergl. diese Zeitschrift **42**, 43.
[2] Chemiker-Zeitung **26**, 337.
[3] Deutsch-amerikanische Apotheker-Zeitung **23**, 31.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Schranz.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in festen Körpern oder Flüssigkeiten empfiehlt der Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland[1]) die betreffenden Körper mit einer Flüssigkeit von höherem Siedepunkt wie Wasser, die mit Wasser nicht mischbar ist (zum Beispiel Mineralschmieröl oder Terpentinöl) zu destillieren und die Menge des übergehenden Wassers festzustellen.

Bestimmungen der Ausdehnung von Porzellan und Jenaer Borosilikatglas bei hohen Temperaturen haben L. Holborn und E. Grüneisen[2]) ausgeführt. Ich verfehle nicht auf dieselben zu verweisen.

Über Natriumthiosulfat als Reagens in der qualitativen Analyse berichtet Fr. Faktor[3]). Ich lasse die Mitteilungen hier im Wortlaut folgen:

1. Auf trocknem Wege.

Mangansalze, mit Thiosulfat geglüht, blähen sich auf und geben unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Säuren lösliches Mangansulfid.

Antimonsalze, damit erhitzt, geben eine orangerote Masse, die nach weiterem Glühen schwarzgrau wird und sich später oberflächlich mit einer weissen Oxydationsschicht überzieht.

Cadmiumsalze, damit geglüht, ergeben anfangs ein gelbes Sulfid, das dann braunrot und nach dem Erkalten wieder hellgelb wird.

Zinnoxydulverbindungen, damit erhitzt, ergeben dunkelbraunes Zinnsulfür.

Kaliumchromate geben ein grünes bis braungrünes Chromoxyd.

2. Auf nassem Wege.

Thalliumsalze ergeben mit Thiosulfat in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einen weissen Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit löslich ist. Auf Zusatz von etwas Mineral- oder Essigsäure zur Lösung scheidet sich schwarzes Sulfid (Tl_2S) aus.

Molybdänsaure Salze geben damit keine Reaktion. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein dunkelblauer Niederschlag.

---

1) D. R. P. 130295; Chemiker-Zeitung **26**, 532.
2) Annalen d. Physik [4. F.[**6**, 136.
3) Pharm. Post 1901, S. 840; durch Pharm. Centralhalle **43**, 291.

Wolframsaure Salze, damit erhitzt, verändern ihre Farbe nicht. Setzt man zur Mischung beider Verbindungen etwas Salzsäure, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, und die Flüssigkeit färbt sich blau. Setzt man statt der Salzsäure Salpetersäure hinzu, so bekommt die Flüssigkeit eine dunkelblaue Farbe.

Chromsäure gibt mit Natriumthiosulfat einen braunen Niederschlag. Die Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe von entstandenem Chromat.

Quecksilberoxyd (HgO) mit Thiosulfatlösung erwärmt gibt schwarzes Sulfid.

Quecksilbersulfid (HgS) mit Thiosulfatlösung erwärmt bekommt eine feurige rote Farbe.

Mennige (Pb_3O_4) mit Thiolulfatlösung erwärmt färbt sich dunkler.

Ein neues elektrisches Thermometer hat Georges Meslin[1]) in Vorschlag gebracht. Die thermoelektrischen Elemente, die man gewöhnlich zur Messung der Temperaturen entfernter oder unzugänglicher Stellen benutzt, haben den Nachteil, dass sie schon ganz momentane Temperaturschwankungen anzeigen, während man nicht selten nur die mittlere konstante Temperatur zu kennen wünscht.

Für diesen Fall benutzt der Verfasser die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines Latimer-Clark-Elementes von der Temperatur zur Messung der letzteren.

Er vergleicht diese elektromotorische Kraft mit derjenigen eines anderen Elementes von konstanter bekannter Temperatur, in dem er die Elemente gegen einander in denselben Stromkreis einschaltet, und unter Berücksichtigung der weiter eingeschalteten Widerstände den Ausschlag eines eingeschalteten Galvanometers (oder Elektrometers) beobachtet.

Hinsichtlich der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Laboratoriumsapparate beschreibt P. N. Raikow[2]). Um einen Missstand an Eistrichtern bekannter Konstruktionen zu beseitigen, hat der Verfasser zu dem üblichen Trichter einen hohlen Deckel mit Einfüllöffnung hergestellt, der so geformt ist, dass der äussere Rand über den Rand des Trichters greift. Die Substanz ist auf diese Weise vollständig in ein Kühlbad eingebettet. Der Trichter ist mit einem kleinen Abflussstutzen versehen.

---

1) Comptes rendus **184**, 412.
2) Chemiker-Zeitung **26**, 733.

Der Übelstand, dass die Temperatur einer zu filtrierenden Flüssigkeit von der darüber befindlichen Luft beeinflusst wird, haftet auch den bisherigen Heissdampftrichtern an. Raikow, hat dieselben zur besseren Ausnutzung der Wärme nun mit einem doppelwandigen, dachförmigen Deckel versehen, der durch Stutzen und Schlauch mit dem Innern eines doppelwandigen Dampftrichters verbunden ist. Der Dampf, welcher den Trichter passiert, tritt also von diesem in den Deckel, der mit einem zweiten Stutzen, zum Austritt des Dampfes, versehen ist.

Auf eine abgeänderte Form einer Gay-Lussac'schen Bürette, die derselbe Verfasser beschreibt, kann ich hier nur verweisen, da dieselbe heute vorteilhaft durch die Glashahnbürette ersetzt wird.

Exsikkatoren. Einen neuen Exsikkator beschreibt G. Müller[1]). Der wesentlichste Teil der Vorrichtung besteht aus einem Zylinder von porösem Ton, der in seinem oberen Teil einen Boden besitzt. Der so gebildete Behälter dient zur Aufnahme von Schwefelsäure. Unter dem Behälter sind die Wandungen des Zylinders mit einer Anzahl kleiner Löcher versehen. Der Tonzylinder ruht in der Rinne eines Untersatzes, welcher gleichzeitig zum Aufsetzen von Schalen, Tiegeln etc. dient, die von dem Tonzylinder wie von einer Glocke bedeckt werden. Unter dem Untersatze befindet sich eine grössere Glasplatte, auf deren Rand eine auch den Tonzylinder überdeckende Glocke aufgesetzt wird, die oben mit einem Hahnstopfen versehen ist und durch letzteren mit der Vakuumpumpe verbunden werden kann. Die Anordnung, das Trockenmaterial über der zu trocknenden Substanz wirken zu lassen, rührt von Hempel[2]) her und erhöht die trocknende Wirkung bedeutend, durch die Anwendung eines porösen Zylinders aber hat der Verfasser die absorbierende Wirkung der Schwefelsäure, respektive deren Oberfläche, noch vergrössert, da die Säure den Zylinder allmählich ganz durchfeuchtet.

Neue Exsikkatorenformen beschreibt auch F. Cochius[3]). Auch hier geht das Bestreben dahin die Oberfläche des Trockenmaterials zu vergrössern. Die gewöhnliche Exsikkatorenform ist so abgeändert, dass unterer und oberer Teil bauchig geformt sind, in den oberen Teil

1) Chemiker-Zeitung **22**, 450.
2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 697.
3) Chemiker-Zeitung **24**, 266.

ist ein ringförmiger Einsatz eingesetzt, in dem eine durchlochte Platte zum Einsetzen von Tiegeln etc. liegt. In den unteren Teil des Exsikkators und ebenso in den durch den Ring gebildeten oberen Teil kommt das Trockenmaterial. Ausser dieser beschriebenen Art, ist von dem Verfasser eine Vorrichtung angegeben worden. welche eine weitere Etage besitzt, so dass mehrere Gefässe mit zu trocknender Substanz über einander eingesetzt werden können. Auch Exsikkatorenformen, welche die Stelle der Glockenexsikkatoren vertreten sollen, werden beschrieben, es sei jedoch dieserhalb auf das Original verwiesen. Die Anfertigung der Apparate ist der Firma Dr. H. Geissler Nachfolger, Fr. Müller, in Bonn übertragen.

Praktische Einsätze für Exsikkatoren beschreibt H. Bamberger[1]). Der Einsatz besitzt kreisrunde, becherartige Vertiefungen, so dass die Gefässe einen sicheren Halt haben, auch kann der Einsatz beim Abdampfen benutzt werden und vertritt dann die üblichen Ringe aus Porzellan oder Kupfer.

Einen Trockenschrank mit Exsikkator-Einsatz hat F. Gradenwitz[2]) konstruiert. Der Trockenschrank ist doppelwandig, zylindrisch und besitzt im Innern einen aufliegenden Ring, auf welchen ein Exsikkatoreinsatz gewöhnlicher Form mit 10– 12 Öffnungen aufgesetzt werden kann. Der Einsatz ist mit einem Griff versehen und ermöglicht das Einsetzen einer grösseren Anzahl Trockenbestimmungen auf einmal. Aus dem Trockenschrank kann man den Einsatz mit den verschiedenen zu trocknenden Körpern auf einmal in den Exsikkator bringen.

Zu beziehen ist der Apparat von der Firma Robert Muencke in Berlin.

Ein Gasometer aus Glas ist von Erich Kaless[3]) konstruiert worden.

Der Apparat lehnt sich in seiner Form an den Kipp'schen Gasentwickelungsapparat an und besteht aus einem unteren Kugelgefäss, in dessen Hals ein zweites, unten zu einer langen Röhre sich verjüngendes Kugelgefäss eingesetzt ist. In der Röhre befindet sich ein Hahn, der beide Gefässe von einander abzuschliessen gestattet.

Die untere Kugel hat ausserdem einen Tubulus mit Hahnrohr. Anfangs füllt man das untere Gefäss mit Wasser und leitet durch den

---

1) Chemiker-Zeitung **28**, 359.

2) Chemiker-Zeitung **26**, 292.

3) Chemiker-Zeitung **22**, 581.

Tubulus Gas ein. Dieses drückt das Wasser in die obere Kugel; unterbricht man die Gaszufuhr, so kann man das Gas durch Zurücklaufenlassen des Wassers wieder aus der unteren Kugel ausströmen lassen.

Eine Destillationsflasche, welche gestattet, nach völligem Abdestillieren des Lösungsmittels den Destillationsrückstand in fester Form zu erhalten, beschreibt John Mc. Donald[1]). Sie hat die Form eines gewöhnlichen Fraktionierkölbchens, ist aber in der Mitte durchgeschnitten. Beide Hälften sind auf einander geschliffen. An der unteren halbkugelförmigen Hälfte ragen innen 6 kleine Vorsprünge nach oben, über die sich die obere Hälfte gerade aufsetzt. Beide Hälften werden durch drei an aussen angeschmolzenen Glashäkchen angehängte Spiralfedern zusammengehalten.

Einen Sicherheitsverschluss für Flaschen mit ätzenden Flüssigkeiten beschreibt C. Bencker[2]). Der Stopfen einer mit einem derartigen Verschlusse versehenen Flasche braucht bei Entnahme des Inhalts nicht entfernt zu werden, die Entleerung geschieht durch zwei sich gegenüber stehende, seitliche Öffnungen, beziehungsweise ganz kurze Ansätze, die ausser Gebrauch mit einem Gummiring verschlossen sind. Letzterer wird zum Öffnen entweder auf- oder abgerollt; um ein Abspringen zu vermeiden, ist der Verschluss oben und unter den Öffnungen mit je einer Rinne versehen, in denen der Ring festgelegt wird.

Als Ersatz für Gummistopfen, welche bei ihrer Verwendung zur Destillation ätherischer Öle, Terpene etc. stark angegriffen werden, empfiehlt T. H. Page[3]) die Benutzung von Korkstopfen und Bestreichung derselben mit einer dicken Gummilösung (arabisches Gummi). Man füllt zweckmäfsig den Kolben mit der zu destillierenden Flüssigkeit, pumpt aus und bestreicht während des Auspumpens nun den oberen Teil des Korkes so lange mit Gummi bis die gewünschte Dichtigkeit erlangt ist. Weite und tiefe Löcher, bei grossen Korkstopfen, werden zweckmäfsig mit Schellack oder mit Gummi, welcher mit wenig Wasser angefeuchtet war, verstopft. Das arabische Gummi wird von Terpenen nicht angegriffen, die zu destillierende Flüssigkeit wird daher auch nicht beschmutzt, ausserdem sind die so gedichteten Stopfen viel billiger als Kautschukstopfen.

---

[1]) Chem. News **88**, 16.

[2]) Chemiker-Zeitung **22**, 1033.

[3]) Chem. News **86**, 162.

Als Einbettungsmittel für mikroskopische Dauerpräparate soll sich nach Schürhoft[1]) eine Mischung von 80 Teilen handelsüblicher Natriumsilikatlösung mit 10 Teilen Glyzerin und 10 Teilen Wasser sehr gut eignen. Die Mischung erhärtet nach ihrer Verwendung in einigen Stunden vollkommen.

Über eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure berichten E. Seybel und H. Wikander[2]). Sie beruht auf der Schwerlöslichkeit des Arsentrijodids in den genannten Säuren, die Fällung wird mittelst Jodkaliums ausgeführt. Mit arseniger Säure reagiert die Jodwasserstoffsäure sofort unter Bildung des Trijodids, mit Arsensäure unter Bildung des Pentajodids, welches aber dann in Trijodid und Jod zerfällt.

Die zu prüfende Salzsäure soll möglichst konzentriert sein, die Schwefelsäure wird zweckmäfsig auf 45° Bé verdünnt. Einige Kubikzentimeter Salzsäure werden mit einigen Tropfen konzentrierter Jodkaliumlösung versetzt, wobei bei einem Gehalt von etwa 0,05 *g* As_2O_3 und darüber pro Liter ein deutlich gelber Niederschlag entsteht. Bei 0,01 *g* pro Liter tritt noch Gelbfärbung ein. Bei Schwefelsäure ist zu beachten, dass reine Säure, auf 45° Bé verdünnt, nach längerem Stehen mit Jodkalium auch eine Gelbfärbung zeigt, bei einem Gehalt von 0,01 *g* As_2O_3 pro Liter jedoch eine merkliche Trübung entsteht. Genügender Wasserzusatz löst das aus Salzsäure und ebenso das aus Schwefelsäure gefällte Trijodid. Störend wirken bei dem beschriebenen Nachweis freies Chlor und Eisenchlorid wegen der auftretenden Jodaussscheidung, bei der stark chlorhaltigen Deacon-Salzsäure und ebenfalls bei stark nitrosehaltiger Schwefelsäure ist die Reaktion nicht erkennbar. Auch die Gegenwart des Bleies wirkt störend, indem sich Jodblei abscheidet, welches jedoch durch Salzsäure gelöst wird. Quecksilber gibt rotes Quecksilberjodid; um die Gegenwart desselben festzustellen, braucht man nur mit Wasser zu verdünnen, wobei das Quecksilberjodid ungelöst bleibt.

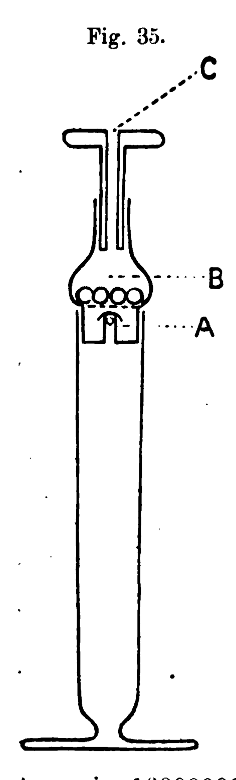
Zum Nachweis ausserordentlich kleiner Arsenmengen[3]) lässt Edw. Dowzard[4]) den aus einer Lösung mit Zink entwickelten Arsenwasserstoff auf ein mit 5-prozentiger Quecksilberchloridlösung getränktes

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1902, S. 20; durch Pharm. Centralhalle **43**, 254.
[2]) Chemiker-Zeitung **26**, 50.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 362.
[4]) Chem. News **86**, 3.

Papier einwirken und bedient sich dabei des in Fig. 35 in halber natürlicher Grösse abgebildeten Apparates. Der Teil B ist mit Glasperlen beschickt, die man zuvor mit einer Bleiazetatlösung oder mit Kupferchlorürlösung befeuchtet hat. Das mit Quecksilberchloridlösung befeuchtete, dann getrocknete Filtrierpapier kommt auf die Öffnung c des Stopfens zu liegen.

Fig. 35.



Vor Benutzung des Apparates bringt Dowzard ein kleines Stäbchen chemisch reinen Zinks, welches durch einminutenlanges Kochen mit verdünnter Salzsäure (5 *cc* HCl von 1,124 spezifischem Gewicht in 100 *cc* Wasser) von oberflächlichen Verunreinigungen befreit wurde, in den zylindrischen Teil des Apparates. 2 *cc* chemisch reine Salzsäure (1,124) und 6 Tropfen einer 15prozentigen Kupferchlorürlösung werden mit der Substanz, welche wasserlöslich sein soll, gemischt, und das Ganze auf 8 *cc* gebracht. Diese Mischung wird nun zu dem Zink gebracht und die Färbung des Quecksilberpapiers beobachtet. Nach 30 Minuten wird das Papier von dem Apparat genommen. Eine sehr geringe Spur von Arsen lässt einen zitronengelben, eine Spur einen tief orangebraunen Fleck erkennen. Bei Verwendung von 4 *cc* Lösung lässt sich ein Teil Arsen in 16000000 Teilen Lösung nachweisen. Organische Materien dürfen nicht vorhanden sein. Bei festen Verbindungen werden 0,5 *g* mit Wasser und 0,2 *g* reinem Calciumoxyd gemischt, auf Asbest getrocknet und geglüht. Den Rückstand löst man in Wasser und Salzsäure vor dem Einbringen in den Apparat. Bei löslichen Verbindungen werden 2 *cc* mit 0,1 *g* Calciumoxyd eingedampft etc. Sind Sulfite, Hypophosphite vorhanden, so wird in Wasser oder verdünnter Salzsäure gelöst, mit Bromwasser oxydiert und nach Vertreiben des überschüssigen Broms wie oben verfahren. Um die durch den Arsenwasserstoff erzeugten gefärbten Flecke mit denjenigen einer Normallösung vergleichen zu können, umgibt der Verfasser die Flecke mit einem durch einen Bleistift gezogenen Kreis. Die Reaktion wird bei 60° C. ausgeführt und die Bedingungen sollen bei quantitativen Vergleichen dieselben sein.

Zum Vergleich empfiehlt Dowzard die Herstellung von Arsenflecken aus einer Normallösung und Aufbewahrung derselben in verschlossenen Gefässen. Die Kupferchlorürlösung wird auf folgende Weise bereitet: 16 *g* reines Kupferoxyd werden in 110 *cc* Salzsäure gelöst, 13 *g* zerschnittenes Blattkupfer zugefügt und die Lösung 25 Minuten gekocht. Die so erhaltene Kupferchlorürlösung giesst man in 1000 *cc* Wasser, filtriert und wäscht den Niederschlag gut aus. Das Chlorür wird in Salzsäure gelöst und die Lösung wird so gestellt, dass 100 *cc* 15 *g* Chlorür enthalten.

Zur Herstellung von empfindlichem Lackmuspapier gibt Ronde [1]) eine Vorschrift, die nichts Neues bietet. Der Verfasser schlägt dann vor an die Empfindlichkeit des Lackmuspapiers (für das Arzneibuch) folgende Forderungen zu stellen. Ein Streifen rotes (blaues) Lackmuspapier in ein Liter Wasser, welches 10 Tropfen Ammoniak (drei Tropfen Salzsäure) enthält, hineingelegt, muss nach wiederholtem Umrühren nach zwei Minuten alkalische (saure) Reaktion zeigen.

Über rationelle Herstellung und Wertbestimmung von Reagens-, speziell Lackmuspapier, berichtet K. Dieterich [2]). Ich kann aus dieser Arbeit nur einen Teil wiederholen, weil der übrige als bekannt vorausgesetzt werden darf, und bemerke hier, dass der Verfasser noch einmal hervorhebt, dass ein Reagenspapier, je mehr es sich dem neutralen Punkt nähert, desto empfindlicher ist. Die zur Herstellung benutzten Papiere (Filtrierpapier oder Postpapier) müssen möglichst weiss und säurefrei sein. Die Wertbestimmung eines Papiers muss stets ziffernmäfsig festgestellt sein. Hierzu dienen ganz verdünnte Lösungen von Ammoniak oder Schwefelsäure. Alle Papiere der chemischen Fabrik Helfenberg A. G. werden so geprüft; diese Fabrik legt ausserdem besonderen Wert auf Packung und empfiehlt Papiere in Buchform oder Bandform. Letztere (100 durch Punktierung getrennte Teile) führt den Namen »Centitest«. Ausser den Lackmuspapieren stellt die genannte Fabrik auch alle anderen Papiere her, auch solche, die dann erst eine Reaktion zeigen, wenn eine bestimmte grössere Menge Säure das Alkali abgesättigt hat.

---

1) Pharm. Zeitung **41**, 736; durch Chem. Centralblatt [4. F.] **8**, 1130.

2) Sonderabdruck aus No. 47 der Zeitschr. Alkohol, Allgem. Zeitschr. f. d. Praxis d. Presshefen-, Kornbranntwein- u. Spiritus-Industrie, vom Verf. eingesandt; vergl. auch diese Zeitschrift **35**, 631 und **42**, 181.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Mangans. L. L. de Koninck[1]) benutzt zum Nachweis des Mangans die folgende Reaktion. Löst man eine Manganverbindung in rauchender Salzsäure und gibt ein bis zwei Tropfen Salpetersäure von 1,35 — 1,40 spezifischem Gewicht hinzu, so bildet sich beim Erwärmen eine tief dunkle, grünlich schwarze Färbung, die bei längerem Erwärmen oder beim Verdünnen verschwindet. An Stelle der Salpetersäure rufen auch Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate und Bleihyperoxyd die obige Färbung hervor, so dass in umgekehrter Weise ein Mangansalz auch als Reagens auf die genannten Körper dienen kann.

Nach J. Klein[2]) lässt sich das Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd noch in einer Verdünnung von 1 : 200000 nachweisen, wenn man die Manganlösung mit soviel Chlorammonium versetzt, dass auf Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag eintritt, und dann etwas Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd hinzugibt. Nimmt man an Stelle von Chlorammonium und Ammoniak Natronlauge, so wird die Empfindlichkeit der Reaktion noch gesteigert.

Anstatt das Mangan mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure nachzuweisen, löst D. Vitali[3]) das Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure und gibt in der Kälte einige Kriställchen reines Kaliumbromat hinzu. Hierdurch nimmt die Flüssigkeit schon in der Kälte eine rotviolette Färbung an, die mit der Zeit deutlicher wird. Kaliumchlorat und Kaliumjodat geben die Reaktion nicht.

Nach H. Marshall[4]) wird beim Erhitzen einer Manganlösung mit Ammoniumpersulfat das Mangan vollständig als Superoxyd gefällt. Fügt man jedoch eine geringe Menge eines Silbersalzes hinzu, so wird das Mangan in Permanganat übergeführt, das sich durch seine Farbe zu erkennen gibt. Auf diese Weise gelingt es noch $^1/_{1000}$ *mg* Mangan in 5 *cc* Flüssigkeit nachzuweisen. Bei Ausführung der Reaktion darf nur eine sehr geringe Menge des Silbersalzes verwendet werden, und

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3 sér.) **28**, 718.

2) Archiv d. Pharmacie **227**, 77.

3) Boll. Chim. Farm. **37**, 545. — Chem. Centralblatt **69**, II 942.

4) Chem. News **83**, 76.

die Flüssigkeit, deren Gehalt an freier Säure nicht zu hoch sein soll, bleibt am besten bei mittlerer Temperatur stehen. Die Reaktion lässt sich auch zur kolorimetrischen Bestimmung des Mangans benutzen.

Zum Nachweis des Mangans in der Ackererde und in Pflanzenaschen schmilzt P. Pichard[1]) 0,5—1 *g* der getrockneten und gepulverten Ackererde nach dem Veraschen in einer Platinschale mit 2 Teilen Natriumkarbonat oder Kalihydrat und löst die geschmolzene Masse, welche bei erheblicheren Mengen von Mangan eine grünliche Färbung zeigt, in salpetersäurehaltigem Wasser. Kocht man alsdann mit 0,5 *g* Bleioxyd unter Zugabe von 4 *cc* Wasser und 2 *cc* Salpetersäure, dampft die Lösung auf etwa die Hälfte ein und filtriert, so wird vorhandenes Mangan durch eine rosenrote Färbung angezeigt. In derselben Weise verfährt man bei dem Nachweis des Mangans in Pflanzenaschen.

Das Verfahren gestattet auch eine Bestimmung des Mangans auf kolorimetrischem Wege.

Die Bestimmung des Mangans als Mangansulfat war von J. Volhard[2]) im Gegensatz zu den Angaben von H. Rose als vollkommen zuverlässig und genau empfohlen worden, wenn man das Erhitzen des Sulfats in einem besonders zu diesem Zweck konstruierten Ringbrenner vornimmt.

F. A. Gooch und M. Austin[3]) bezeichnen dieses Verfahren gleichfalls als sehr genau und einfach. Ein besonderer Apparat zum Erhitzen des Sulfats ist nicht erforderlich. Es genügt die Manganlösung mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure in einem gewogenen Tiegel auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und den Tiegel dann stärker zu erhitzen. Bei den Versuchen der Verfasser ruhte der Tiegel hierbei auf einem Ring oder Dreieck von Porzellan und befand sich zugleich in einem grösseren Porzellantiegel, welcher als Mantel diente, so dass Boden und Wandung des einen ungefähr 1 *cm* von Boden und Wandung des anderen entfernt waren. Der äussere Tiegel kann über einer guten Bunsen-Flamme zur Rotglut erhitzt werden, ohne dass man dabei Gefahr läuft, das Mangansulfat im inneren Tiegel zu überhitzen, und das Glühen darf so rasch vor sich

1) Comptes rendus **126**, 550 und 1882.
2) Diese Zeitschrift **20**, 285 (1881).
3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **17**, 264.

gehen, wie es unter Vermeidung mechanischer Verluste durch Spritzen möglich ist.

Die Methode ist dann auch von C. Friedheim und E. Brühl[1]) mit Erfolg benutzt worden.

G. v. Knorre[2]) weist darauf hin, dass das wasserfreie Mangansulfat sehr hygroskopisch ist; es muss daher nach dem Glühen sofort in den Exsikkator gebracht und bei bedecktem Tiegel möglichst schnell gewogen werden.

Die Bestimmung des Mangans als Manganoxyduloxyd ist wiederholt ungünstig kritisiert worden, so dass sie nur in Ausnahmefällen und meist dann angewandt wird, wenn es mehr auf rasche Ausführung als auf besondere Genauigkeit ankommt.

Über das Verhalten der Sauerstoffverbindungen des Mangans und mehrerer Mangansalze beim Glühen hatte A. Gorgeu[3]) eine Arbeit veröffentlicht. Aus seinen Angaben ist hervorzuheben, dass Manganoxyduloxyd, welches durch einige Minuten langes Erhitzen auf lebhafte Rotglut erhalten wird, beim Erkalten keinen Sauerstoff aufnimmt.

C. Meineke[4]) hat in einer seiner früheren Arbeiten die Fällung des Mangans als Sulfür und die Überführung des letzteren in Oxyduloxyd empfohlen. Um das Mangan als grünes Sulfür zu erhalten, versetzt derselbe die kochende Manganlösung mit einem grossen Überschuss an Ammoniak und fügt, ohne das Sieden zu unterbrechen, Schwefelammonium hinzu; hierauf wird noch einige Minuten im Sieden erhalten und nach dem Absetzen filtriert. Zur Gewinnung der im Filtrate sich noch findenden geringen Manganmengen wird das Filtrat verdampft, mit Salzsäure angesäuert, filtriert und die Lösung mit Bromwasser und Ammoniak gefällt. Besser ist es, die Ammonsalze zu verjagen und die salzsaure Lösung des Rückstandes mit Brom und Ammon zu fällen. Am einfachsten erscheint es, das Mangansulfür durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyduloxyd überzuführen. Nachdem man zunächst die Oxydation bei mäfsiger Rotglut bewirkt hat, wendet man zuletzt helle Rotglut an. Glühen über dem Gebläse oder ein Zusatz von Ammoniumkarbonat, wie Rose empfohlen hat, ist nicht nötig; man muss sich nur von der Konstanz des Gewichtes überzeugen.

---

1) Diese Zeitschrift **38**, 687 (1899).

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 1152.

3) Comptes rendus **106**, 743.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 3.

Die gleiche Bestimmungsweise hat auch bereits C. Reinhardt[1]) zu befriedigenden Resultaten geführt.

J. Pattinson und H. S. Pattinson[2]) bemerken, dass sich die Niederschläge von Mangandioxydhydrat, wie sie durch Fällung mit Brom und Ammoniak erhalten werden, und von Mangankarbonat nur dann in Oxyduloxyd überführen lassen, wenn sie etwa 1 Stunde bei fast Weissglühhitze in einer Gasmuffel oder in anderer Weise unter Ausschluss reduzierender Gase geglüht werden. Gewöhnliche Rotglut, wie sie über einem Bunsen-Brenner erreicht wird, genügt nicht zur Überführung in Oxyduloxyd. Bei dem Glühen über dem Gasgebläse wird leicht durch den Einfluss reduzierender Gase ein Oxyd von niedrigerem Sauerstoffgehalt und demgemäfs ein zu niedriges Resultat erhalten. In allen Fällen bleibt die Wägung des Mangans als Oxyduloxyd unzuverlässig, wenn in dem gewogenen Oxyd nicht der Gehalt an verwendbarem Sauerstoff bestimmt wird.

Wie aus den Arbeiten verschiedener Autoren hervorgeht, ist der Sauerstoffgehalt der beim Glühen erhaltenen Oxyde des Mangans abhängig von dem Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre. So hat Dittmar[3]) gezeigt, dass bei Herabminderung der Sauerstoffmenge in der umgebenden Atmosphäre unter den Normalgehalt die Umwandlung von Mn_2O_3 in Mn_3O_4 bei einer Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Silbers und des Aluminiums sehr leicht vor sich geht; während bei starker Zunahme der Sauerstoffmenge der umgebenden Atmosphäre über den Normalgehalt bei derselben Temperatur die Neigung zu der umgekehrten Umwandlung besteht. Im Hinblick auf diese Beobachtungen haben F. A. Gooch und M. Austin[4]) versucht, bei der Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd den Tiegel so zu erhitzen, dass die Verbrennungsprodukte unmittelbar um und über dem geglühten Oxyde bleiben. Dieser Zweck wird bereits erreicht, wenn sich der Tiegel innerhalb des oberen Teiles der Flamme eines starken Bunsen-Brenners oder eines Gebläses befindet, so dass eine Oxydationsflamme fast die ganze Wandung des Tiegels einhüllt. Wird das Glühen in dieser Weise vorgenommen, so ist die Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd durchaus nicht unzuverlässig, wenn auch ge-

[1]) Chemiker-Zeitung **10**, 357.
[2]) The Journ. of the Soc. of chem. industry **10**, 333.
[3]) Journal of the chemical Society **17**, 294.
[4]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **17**, 268.

legentlich ein abweichendes Resultat vorkommen kann. Die Gefahr einer solchen Unregelmäfsigkeit kann bis zu einem gewissen Grade ausgeschlossen werden, wenn man das geglühte Oxyd mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals glüht. Die sich so ergebenden, übereinstimmenden Resultate sind ziemlich vertrauenswürdig. Einfacher und zuverlässiger wird es jedoch immer sein, das im Laufe der Analyse erhaltene Manganoxyd in das Sulfat überzuführen und in dieser Form zur Wägung zu bringen.

Die Abscheidung des Mangans als Karbonat durch Fällung mit kohlensaurem Ammon bei Gegenwart von Salmiak ist zuerst von A. Guyard vorgeschlagen und von R. Fresenius[1]) geprüft und günstig beurteilt worden. M. A'ustin[2]) hat dic Methode gleichfalls studiert und das abgeschiedene Karbonat unter Beobachtung der obigen Vorsichtsmafsregeln als Oxyduloxyd und als Sulfat bestimmt. Eine direkte Wägung des Mangankarbonats erwies sich als nicht ausführbar. Die Versuche des Verfassers lehren, dass die Guyard'sche Methode bei vorsichtiger Ausführung eine vollkommene Abscheidung des Mangans erlaubt. Allerdings muss die Fällung bei Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Ammoniumchlorid erfolgen, und beim Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschags muss mit grosser Sorgfalt verfahren werden.

Wie O. Prelinger[3]) in seiner Arbeit »zur Chemie des Mangans« bemerkt, lässt sich das Mangan als Manganoxydul bestimmen, indem man das Oxyd oder Oxyduloxyd in einem Strom von reinem Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt. Das Schiffchen, in welchem die Reduktion vorgenommen wird, muss im Wasserstoffstrom völlig erkalten, bevor man zur Wägung schreitet. Wie die mitgeteilten Belege beweisen, sind die Resultate hinreichend genau.

Bei der Abscheidung des Mangans durch Einleiten von Bromdämpfen in die ammoniakalische Lösung zeigt sich häufig der Übelstand, dass sich ein Teil des Niederschlages fest an die Wandungen des Glasgefässes ansetzt. Diese Erscheinung ist auf die in der Flüssigkeit gelöste Luft zurückzuführen und lässt sich nach H. Alt[4]) völlig vermeiden, wenn man folgendermafsen verfährt. Die nicht zu saure

---

[1]) Diese Zeitschrift 11, 290 (1872).
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 17, 272.
[3]) Monatshefte für Chemie 14, 353.
[4]) Chemiker-Zeitung 18, 1339.

Lösung wird in einem Erlenmeyer'schen Kolben durch Auskochen vollständig von Luft befreit, dann mit Chlorammonium versetzt und ammoniakalisch gemacht, wobei nicht die geringste Trübung erfolgt. Saugt man jetzt mit der Wasserluftpumpe einen Bromwasser passierenden Luftstrom durch die siedend heisse Lösung, so scheidet sich das Hyperoxyd sehr schön ab und kann leicht völlig quantitativ auf das Filter gebracht werden.

Die Bestimmung des Mangans nach der Oxalatmethode von A. Classen[1]) ergibt nach G. Nass[2]) keine brauchbaren Resultate. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass sich die Fällung des Mangans in der ursprünglichen Flüssigkeit nicht quantitativ bewirken lässt, und das ausgeschiedene Manganoxalat in der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit nicht unlöslich ist.

A. G. Mc. Kenna[3]) erhielt bei der Abscheidung des Mangans als Manganammoniumphosphat und der Wägung als Pyrophosphat, sowohl nach den ursprünglichen Angaben von W. Gibbs,[4]) als auch nach der Abänderung von Blair[5]) genaue Resultate.

Diese Methode ist auch von F. A. Gooch und M. Austin[6]) eingehend studiert worden. Auf Grund ihrer Versuche schlagen dieselben vor, in folgender Weise zu verfahren. Die in Platin- oder Glasgefässen befindliche schwach saure Lösung, die auf ein Volumen von 200 *cc* nicht mehr als das zur Bildung von 0,5 *g* Manganpyrophosphat nötige Mangan, sowie 20 *g* Ammoniumchlorid und 5—10 *cc* einer kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz enthält, wird in der Kälte durch vorsichtiges Zutropfenlassen von verdünntem Ammoniak in geringem Überschuss gefällt. Das Ganze wird erhitzt, bis der Niederschlag seideglänzend und krystallinisch geworden ist, und dann zur Abkühlung eine halbe Stunde stehen gelassen. Der Niederschlag wird über Asbest in einem Platinfiltertiegel abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, sodann bei mäfsiger Wärme getrocknet und wie gewöhnlich geglüht. Nach diesem Verfahren kann man grössere Mengen von Mangan (0,4 *g*

---

[1]) Diese Zeitschrift **16**, 369 (1877).

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 501.

[3]) Technology quarterly, Massachusetts Inst., Boston 1890, S. 333. — Berg- u. Hüttenmänn.-Zeitung **50**, 186.

[4]) Diese Zeitschrift **12**, 306 (1873).

[5]) Blair, The Chemical Analysis of Jron.

[6]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **18**, 339.

Pyrophosphat entsprechend) etwas sicherer und genauer bestimmen als kleinere Mengen (0,15 *g*). In beiden Fällen darf der mittlere Fehler 0,0010 *g* Mangan nicht überschreiten.

Die Methode ist dann von H. D. Dakin[1]) weiter bearbeitet worden.

W. Böttger[2]), welcher die Abscheidung des Mangans als Phosphat vom Standpunkt der Ionentheorie bespricht, empfiehlt die Fällung unter folgenden Bedingungen vorzunehmen: Man versetzt die neutrale Lösung mit der 5—10fachen molekularen Menge eines Ammonsalzes und fällt die zum Sieden erhitzte Lösung mit einem Überschuss von Dinatriumphosphatlösung. Die bei der Umsetzung sich bildende freie Säure wird durch Ammoniak abgestumpft und das Erwärmen fortgesetzt, bis der amorphe Niederschlag eine kristallinische Beschaffenheit angenommen hat. Der Niederschlag wird mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und über der Gebläseflamme oder im Hempel'schen Ofen geglüht.

Die Abscheidung des Mangans als höheres Oxydhydrat durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd ist von A. Carnot[3]) zur Bestimmung und zur Trennung des Mangans empfohlen worden, nachdem ein ähnlicher Vorschlag bereits früher von H. C. Jones[4]) gemacht worden war.

Später hat P. Jannasch[5]) mit seinen Schülern eine ganze Reihe von Trennungsmethoden ausgearbeitet, bei welchen sämtlich das Mangan in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, zum Teil unter Anwendung von Druck, gefällt wird.

C. Friedheim und E. Brühl[6]) haben mehrere dieser Methoden einer kritischen Prüfung unterworfen und gelangten hierbei zu dem Resultat, dass Wasserstoffsuperoxyd nicht unter allen Umständen ein zuverlässiges Fällungsmittel und noch weniger ein zuverlässiges Trennungsmittel des Mangans ist. Unbrauchbare Resultate erhielten

---

1) Diese Zeitschrift **39**, 784 (1900).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 1019; vom Verfasser eingesandt.

3) Diese Zeitschrift **29**, 337 (1890).

4) American chemical Journal **12**, 279; vergl. Comptes rendus **117**, 781.

5) Journ. f. prakt. Chemie **48**, 402; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3204 u. 3945, **28**, 994 u. 1407; Zeitschrift f. anorgan. Chemie **8**, 302. **10**, 398, 405 u. 408 und **12**, 134.

6) Diese Zeitschrift **38**, 681 (1899).

dieselben bei der Trennung des Mangans von Kupfer, Zink, Nickel und Chrom.

Bei der Trennung des Mangans vom Arsen verfahren P. Jannasch und H. Kammerer[1]) in folgender Weise. Die zu untersuchende Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muss, wird bis fast zur Trockne verdampft und in wenig Wasser unter Zusatz von 10 *cc* Wasserstoffsuperoxyd und einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst. Diese Lösung wird in ein Gemisch eingegossen, welches aus 7,5 *g* Natronhydrat, 30 *cc* Wasser und 30 *cc* 3 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd besteht. Nachdem man zum Kochen erhitzt und auf etwa 300 *cc* verdünnt hat, wird das abgeschiedene Mangandioxydhydrat abfiltriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Um den Manganniederschlag frei von Natron zu erhalten, löst man denselben auf dem Filter in verdünnter, mit Wasserstoffsuperoxyd versetzter, heisser Salpetersäure und fällt das Mangan zum zweiten Mal, indem man die Lösung in ein Gemisch von 30 *cc* Ammoniak, 30 *cc* Wasserstoffsuperoxyd und 20 *cc* Wasser eingiesst. Das beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich abscheidende Mangandioxyd filtriert man ab, wäscht mit heissem Wasser aus und bestimmt das Mangan als Oxyduloxyd oder als Sulfat. In den erhaltenen Filtraten kann das Arsen in bekannter Weise als Magnesiumpyroarseniat bestimmt werden.

Auf einer Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoyd beruht auch die folgende Methode, welche P. Jannasch[2]) zur Trennung des Mangans von Zink, sowie von Kobalt und Nickel benutzt. Die konzentrierte, nicht zu saure Lösung der Metalle wird langsam und unter Umrühren in eine in einer Porzellanschale oder besser Platinschale befindliche kalte Lösung von 6 *g* Natronhydrat und 3,5 *g* völlig reinem Cyankalium in 50 *cc* Wasser eingetröpfelt. Die anfänglich sich ausscheidenden Cyanide lösen sich rasch auf und es bleiben nur Spuren von Manganoxyd ungelöst. Zu dieser Lösung der Doppelcyanide fügt man nun 20—25 *cc* 3—5 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, worauf die Manganhyperoxydfällung auf kochendem Wasserbade eine gute halbe Stunde bedeckt erwärmt wird. Nach starker Verdünnung der Flüssigkeit auf 250—300 *cc* filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn sorgfältig mit heissem Wasser aus, bis das letzte Waschwasser auf Platin verdampft keinen wesentlichen Rückstand mehr lässt.

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **12**, 126.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **10**, 409.

Alsdann löst man das Manganhyperoxydhydrat auf dem Filter in einem erwärmten Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd, wäscht mit warmem Wasser nach und fällt mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Nach dem Erwärmen wird filtriert, der Niederschlag geglüht und als Manganoxyduloxyd gewogen. Die Bestimmung der anderen Metalle im Filtrate kann nach Zerstörung der Cyanide unter Anwendung der üblichen Methoden erfolgen.

In analoger Weise verfährt M. Dittrich[1]) bei der Trennung des Mangans vom Eisen. Hierbei muss das Eisen vor allem während der ganzen Operation in der Ferroform vorhanden sein und die Methode ausserdem in einigen Punkten umgestaltet werden.

Man löst die beiden Salze, am besten in einer grossen Platinschale, in wenig Wasser auf, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und fügt unter Erwärmen so viel kristallisiertes Natriumsulfit oder eine konzentrierte Lösung von schwefliger Säure hinzu, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Zu dieser stark nach schwefliger Säure riechenden, warmen Flüssigkeit gibt man auf einmal unter einem gut ziehenden Abzug eine Lösung von etwa 4 *g* reinem Cyankalium und 1 *g* Natriumsulfit in wenig Wasser und erwärmt kurze Zeit. Dadurch wird alles Ferrosalz in Ferrocyankalium verwandelt, während das Mangan zum Teil in eine analoge Verbindung übergeführt, zum Teil aber weiter zerlegt wird. Sobald der anfangs etwas dunklere Niederschlag hell geworden ist, fügt man eine wässrige Lösung von 1—2 *g* reinem Natriumhydroxyd hinzu. Hierdurch wird das komplexe Eisensalz nicht verändert, die Manganverbindung dagegen wird gespalten und in Manganohydroxyd verwandelt, welches sich bei weiterem Erwärmen oxydiert und dunkler färbt. Da der so erhaltene Manganniederschlag sehr schlecht filtriert, führt man ihn durch Zugabe von 20—30 *cc* 3 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd in Mangansuperoxydhydrat über, erwärmt einige Zeit und verdünnt reichlich mit heissem Wasser. Nach etwa 15 Minuten filtriert man das Mangansuperoxydhydrat ab, wäscht gut aus und löst es auf dem Filter in einem warmen Gemisch von verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd. Aus der so erhaltenen Lösung lässt sich das Mangan leicht durch Ammoniak bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wieder abscheiden und nach dem Abfiltrieren durch Glühen in Oxyduloxyd über-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 36, 2330.

führen. Das zuerst erhaltene Filtrat, welches neben einem reichlichen Überschuss von Cyankalium und Ätznatron alles Eisen als Ferrocyankalium enthält, dampft man in einer Platinschale auf ein kleines Volumen ein, filtriert, wenn sich noch einige Flocken Mangansuperoxyd abgeschieden haben sollten, von diesen ab und vereinigt sie mit dem Hauptniederschlage.

Die Zerstörung der komplexen Cyanverbindung des Eisens geschieht am einfachsten durch Erwärmen mit Persulfaten in schwach schwefelsaurer Lösung. Man versetzt zu diesem Zweck das in ein grösseres Becherglas übergespülte Filtrat des Mangans unter dem Abzuge mit 40—50 *cc* einer 10 prozentigen, filtrierten Lösung von Ammoniumpersulfat und so viel verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit eben sauer ist, und erwärmt mit kleiner Flamme. Sollte die Flüssigkeit nicht vollkommen hell werden, sondern einen grünlichen oder bläulichen Schimmer zeigen, so macht man mit reiner Natronlauge alkalisch, erwärmt einige Minuten, gibt wieder etwas Persulfatlösung hinzu, säuert von neuem schwach an und erwärmt noch einige Zeit. Wenn die Lösung klar geworden ist, fügt man etwa 15 *cc* konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist, und fällt das Eisen mit Ammoniak aus. Das geglühte Eisenoxyd muss durch Lösen in Salzsäure auf einen Gehalt an Kieselsäure geprüft werden. Mangan konnte in dem Eisenoxyd nicht nachgewiesen werden, und das zuvor erhaltene Manganoxyduloxyd enthielt nur sehr geringe Spuren von Eisen. Wie die mitgeteilten Beleganalysen zeigen, gelingt es nach der vorstehenden Methode Mangan und Eisen scharf von einander zu trennen.

Wie bereits erwähnt, hat H. Marshall[1]) gezeigt, dass Mangansalze durch Erwärmen mit Ammoniumpersulfat unter Abscheidung von Mangandioxydhydrat gefällt werden. Diese Reaktion hat auch bereits G. v. Knorre[2]) zur Abscheidung und zur mafsanalytischen Bestimmung des Mangans benutzt. Die Abscheidung des Mangans als Dioxydhydrat ist nämlich eine quantitative, wenn man die Lösung des Manganoxydulsalzes mit einem reichlichen Überschuss von Ammoniumpersulfat einige Minuten zum lebhaften Sieden erhitzt. Das entstehende Manganpersulfat zersetzt sich bei Siedhitze unter Abscheidung von Mangandioxydhydrat und Bildung von freier Schwefelsäure. Nach dem

[1]) Diese Zeitschrift **43**, 1.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 1149.

Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags bestimmt v. Knorre das Mangan auf titrimetrischem Wege. Sofern das Mangan aus einer reinen Manganlösung abgeschieden wurde, kann es auch gewichtsanalytisch. und zwar am besten als Mangansulfat, bestimmt werden.

Die Anwesenheit kleinerer Mengen von freier Schwefelsäure oder Salpetersäure hindert die quantitative Abscheidung nicht, dagegen ist die Gegenwart grösserer Mengen von freier Säure unbedingt zu vermeiden. Auch kleinere Mengen von Chloriden sind ohne erheblichen Einfluss, besonders wenn verdünnte Lösungen vorliegen. Sicherer ist es jedoch, die Anwesenheit von Chloriden ganz, oder so weit als irgend tunlich, auszuschliessen.

Bei Gegenwart von Kupfer, Zink, Nickel und so weiter werden von dem Manganniederschlag nicht unerhebliche Mengen dieser Metalle niedergerissen, wodurch jedoch das Ergebnis der titrimetrischen Bestimmung des Mangans nicht beeinflusst wird. Nur Kobalt und Blei, welche sich als Oxydhydrat, beziehungsweise als Dioxydhydrat, ausscheiden würden, müssen vor der Fällung des Mangans entfernt werden.

Im Gegensatz zu v. Knorre, welcher das Ammoniumpersulfat zur Trennung des Mangans von anderen Metallen für ungeeignet erklärt, ist es M. Dittrich und C. Hassel[1]) gelungen, unter Anwendung von Ammoniumpersulfat das Mangan von verschiedenen Metallen zu trennen. Bei der Abscheidung des Mangans aus reinen Manganlösungen führte die folgende Arbeitsweise zu sehr günstigen Resultaten. Etwa 0,3—0,5 *g* reines Manganammoniumsulfat wurden in einer grösseren Platinschale in 150—200 *cc* Wasser gelöst, mit 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure[2]) (1 : 10) versetzt und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung unter Umrühren 15—20 *cc* einer 10 prozentigen Ammoniumpersulfatlösung[3]) zugegeben. Die Fällung wurde alsdann etwa 2 Stunden unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade weiter erwärmt, bis die

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 3266; siehe auch dieses Heft, S. 382.

2) Statt der Schwefelsäure lässt sich ebenso gut verdünnte Salpetersäure verwenden.

3) Die Bestimmung des Gehaltes an Persulfat gelingt nicht durch Titration mit Permanganat wie bei Wasserstoffsuperoxyd. Das abgewogene Persulfat wurde daher in einem Apparate, wie er zur Wertbestimmung des Braunsteins benutzt wird, unter Zugabe von 3—4 *g* Mangansulfat mit 25 *cc* konzentrierter Salzsäure zersetzt, das sich entwickelnde Chlor in 10-prozentiger Jodkaliumlösung aufgefangen und das freie Jod titriert.

noch vorhandene Überschwefelsäure vollständig zersetzt war, und der Niederschlag hierauf abfiltriert und vollständig ausgewaschen. Da der Niederschlag Neigung zeigt, an den Trichterwandungen in die Höhe zu kriechen und durch das Filter zu gehen, so wendet man am besten ein sogenanntes Bunsen'sches Doppelfilter an und giesst den Niederschlag nach mehrfachem Dekantieren mit heissem Wasser nur auf das innere kleinere Filter. Die Wägung des Niederschlags erfolgte als Manganoxyduloxyd.

In gleicher Weise verfuhren die Verfasser bei der Trennung des Mangans vom Magnesium, während bei der Trennung von Zink und Aluminium die Flüssigkeit vor der Fällung mit Persulfat auf 400—500 *cc* verdünnt werden musste. In den erhaltenen Filtraten konnte kein oder in seltenen Fällen nur eine Spur Mangan nachgewiesen werden. Die Bestimmung der im Filtrate vorhandenen Metalle erfolgte nach den üblichen Methoden. Wie aus den mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht, bei welchen die genannten Metalle in den verschiedensten Mengenverhältnissen angewandt wurden, ergibt das Verfahren günstige Resultate.

In einer zweiten Veröffentlichung teilen M. Dittrich und C. Hassel[1]) ihre neueren Erfahrungen über die zweckmäfsigste Art der Fällung des Mangans mit, welche bei Anwendung der Methode von Wichtigkeit ist. Fügt man zu einer kochenden Lösung eines Mangansalzes Ammoniumpersulfat, so fällt das Mangan rasch und vollständig aus; der Niederschlag schliesst jedoch, wenn noch andere Metalle zugegen sind, von diesen ein, so dass diese Fällungsart für gewichtsanalytische Bestimmungen nicht zu gebrauchen ist.

Führt man dagegen die Fällung auf dem Wasserbade aus, so erhält man je nach der Schnelligkeit, mit der sie ausgeführt wird, zwei schon in ihrem Aussehen verschiedene Niederschläge. Lässt man zur heissen, schwach salpeter- oder schwefelsauren Flüssigkeit Persulfatlösung zufliessen, so fällt ein zuletzt braunschwarzer, voluminöser, flockiger Niederschlag, der nach $2^1/_2$—3 stündigem Erwärmen gut abfiltriert werden kann. Dieser Niederschlag ist offenbar, wie der oben erhaltene, ein stark wasserhaltiges Mangansuperoxyd, welches vielleicht noch Spuren von niederen Oxydationsstufen des Mangans enthält. Gibt man hingegen zu der kalten Flüssigkeit die Lösung des Persulfats und erwärmt ganz allmählich auf dem Wasserbade, so entsteht meist ein feinkörniger, tief schwarzer Niederschlag, wohl ein viel wasserärmeres Superoxydhydrat

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 284.

und vielleicht Mangansuperoxyd selbst. Der Niederschlag enthält auch keine niederen Oxydationsstufen des Mangans mehr, da er von warmer verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird.

Diese letztere Fällungsart wird von den Verfassern jetzt ausschliesslich angewandt, da hierbei der Niederschlag zur Entfernung von Spuren eventuell mit niedergerissener Metalle mit 2 prozentiger, warmer Salpetersäure ausgewaschen werden kann und stets bei einmaliger Fällung völlig rein erhalten wird. Die Fällung nehmen die Verfasser jetzt in hohen Bechergläsern aus Jenenser Glas vor. Bei der Trennung von Mangan und Calcium erfolgte die Fällung in einer Verdünnung von etwa 400 *cc* bei Gegenwart von 3 *cc* Salpetersäure von 1,38 spezifischem Gewicht unter Zugabe von 20 *cc* einer 10 prozentigen Ammoniumpersulfatlösung. Nach vollständigem Absetzen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, geglüht und als Oxyduloxyd gewogen. Das letztere enthielt nur geringe Spuren von Calcium, während dem Kalkniederschlage, welcher durch Fällung mit Ammoniumoxalat erhalten wurde, nur ganz geringe Mengen von Mangan beigemengt waren. Der Manganniederschlag konnte vollständig vom Calcium befreit werden, wenn derselbe anfangs mit warmer, 2 prozentiger Salpetersäure und erst dann mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

Das gleiche Verfahren hat sich auch bei der Trennung des Mangans vom Chrom bewährt, nur muss hier mehr, etwa die doppelte Menge, Persulfat zugegeben werden. Nach 2—$2^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hat sich der Niederschlag gut abgesetzt und kann abfiltriert werden.

Die Trennungen lassen sich, wenn nicht Chrom in sehr grossem Überschusse vorhanden ist, in einer Verdünnung von 200 *cc* bei Zugabe von 20 *cc* 10 prozentiger Salpetersäure und einfachem Auswaschen mit heissem Wasser glatt ausführen. Bei sehr grossen Chrommengen muss die Verdünnung auf etwa 300 *cc* gesteigert werden, auch empfiehlt es sich, den Niederschlag, bevor er auf das Filter gebracht wird, mehrere Male mit heissem Wasser zu dekantieren.

Die Verfasser teilen sehr günstige Beleganalysen mit.

G. v. Knorre[1]) bezweifelt auf Grund seiner Erfahrung, dass die bei den Trennungsmethoden von Dittrich und Hassel sich ergebenden Manganniederschläge völlig rein sind. Bei dieser Gelegenheit erwähnt

---

1) Chemiker-Zeitung **27**, 53.

auch v. **Knorre**, dass sich Mangan und Chrom durch Persulfat quantitativ trennen lassen.

In einer Erwiderung wendet sich M. **Dittrich**[1]) gegen v. **Knorre** und weist auf die Abänderung der Versuchsbedingungen hin, unter denen es möglich ist, das Persulfat zur Trennung des Mangans von anderen Metallen zu benutzen.

Durch Fällung mit Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd in stark ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammonsalzen bewirkt auch M. E. **Pozzi-Escot**[2]) die Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel.

In manchen Produkten, zum Beispiel bei Anwesenheit von aromatischen Säuren, lässt sich das Mangan durch Ammoniak nicht abscheiden. In solchen Fällen gelingt nach dem Verfasser[3]) die Abscheidung sehr gut durch Wasserstoffsuperoxyd, vermutlich auch durch Persulfat.

M. **Salinger**[4]) erhielt bei der Fällung von Mangansulfatlösungen mit Persulfat bei Anwesenheit von Kupfersalzen unter verschiedenen Bedingungen Manganniederschläge, welche infolge Bildung von Manganiten wechselnde Mengen von Kupfer enthielten. Bei Gegenwart von Silbernitrat ergaben sich, da Silberoxyd einen ausgeprägt basischen Charakter besitzt, Manganite von konstanten stöchiometrischen Verhältnissen. Ein ähnliches Verhalten zeigte eine Lösung von Eisenoxydsalzen, während Aluminium nur eine geringe Neigung zur Bildung von Manganiten besitzt. In gleicher Richtung mit Chromoxydlösungen angestellte Versuche ergaben dagegen reine Manganniederschläge, in welchen sich höchstens Spuren von Chromoxyd nachweisen liessen. Es lag daher nahe, das verschiedene Verhalten des Mangans und des Chroms gegen Persulfat zur quantitativen Trennung beider Metalle zu benutzen.

Salinger verfuhr hierbei in folgender Weise. Es wurden 1 *g* Chromammoniumsulfat und 0,15, beziehungsweise 0,53 *g* Manganammoniumsulfat in Wasser gelöst, in einer Verdünnung von 200 *cc* mit 5 *g* Ammoniumpersulfat langsam erwärmt und etwa 5—7 Minuten im Kochen erhalten. Darauf wurde das Mangandioxydhydrat abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser vollkommen farblos

---

1) Chemiker-Zeitung **27**, 196.

2) Ann. Chim. anal. appl. **7**, 376.

3) Ann. Chim. anal. appl. **8**, 88.

4) **Max Salinger**, zur Kenntnis der Manganite. Inaugural-Dissertation, Berlin 1902; vom Verfasser eingesandt.

war. Das Chrom wurde im Filtrate in üblicher Weise als Chromoxyd, das Mangan auf titrimetrischem Wege bestimmt.

Bei einem weiteren, in ähnlicher Weise ausgeführten Versuche mit Zinksulfat erwies sich der Manganniederschlag als zinkhaltig.

H. Baubigny[1]) hat untersucht, in welcher Weise die Fällung des Mangans mit Persulfat durch die Gegenwart von freier Schwefelsäure oder Salpetersäure beeinflusst wird. Es zeigte sich, dass die Fähigkeit des Persulfats Mangan zu oxydieren mit zunehmendem Säuregehalt abnimmt. Diese nachteilige Wirkung kann jedoch durch einen vermehrten Zusatz von Persulfat aufgehoben werden, so dass sich das Mangan auch dann noch abscheiden lässt, wenn der Gehalt an Schwefelsäure 10 % beträgt. Durch dieselbe Menge Persulfat wird bei Gegenwart von Schwefelsäure eine grössere Menge Mangan gefällt als bei der gleichen Menge Salpetersäure, auch vollzieht sich die Oxydation bei Anwesenheit von Schwefelsäure rascher, so dass die Verwendung von Schwefelsäure den Vorzug verdient. Wenn auch die Dauer des Erhitzens möglichst auszudehnen ist, so wirkt doch allzulanges Erhitzen insofern nachteilig, als die freie Säure nach beendeter Zersetzung des Persulfats lösend auf den Niederschlag einwirkt. Die erkaltete Flüssigkeit kann jedoch lange Zeit stehen, ohne dass die Resultate beeinflusst werden.

Die zur Abscheidung des Mangans erforderliche Menge Persulfat ist von dem Volumen der Flüssigkeit nicht merklich abhängig, wohl aber von dem relativen Säuregehalt derselben. Wenn der Gehalt an freier Schwefelsäure 4 Volumprozente nicht überschreitet und die Flüssigkeitsmenge 150—200 *cc* beträgt, wird bei genügendem Persulfatzusatz nur eine minimale Menge Mangan in Lösung bleiben. Die Einwirkung des Persulfats beginnt bei einer um so höheren Temperatur, je höher der Gehalt an freier Säure ist; so muss bei einer 10 prozentigen Säure erst eine Temperatur von fast 100° C. erreicht werden, bevor die Reaktion eintritt. Hieraus folgt, dass man die Temperatur wesentlich über denjenigen Punkt steigern muss, bei welchem der Beginn der Reaktion beobachtet wird. Ausserdem muss die Fällung aus saurer Lösung rasch vorgenommen werden, damit sich die Überschwefelsäure nicht bereits bei einer niedrigeren Temperatur zersetzt, ehe die zur Oxydation erforderliche Temperatur erreicht wird. Auch aus diesem

[1]) Comptes rendus **136**, 449 und 1325.

Grunde empfiehlt sich die Anwendung eines um so grösseren Persulfatüberschusses, je grösser die Menge der freien Säure ist.

Eine Anwendung der Persulfatmethode macht M. Dittrich[1]) bei der Manganbestimmung in Gesteinen, welche geringe Mengen von Mangan neben grossen Mengen von Eisen enthalten. Dittrich schliesst das Gestein durch Schmelzen mit Soda auf und gibt bei der Fällung mit Ammoniak einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxyd hinzu, wodurch das gesamte Mangan mit Eisen, Tonerde und Titansäure gefällt wird. Auch bei der Trennung von Eisen und Tonerde durch die Natronschmelze oder durch starke Kalilauge gibt man zu der Lösung der Schmelze, respektive zu der alkalischen Flüssigkeit etwas Wasserstoffsuperoxyd; dadurch reduziert man eventuell gebildetes Manganat oder Permanganat zu Superoxydhydrat und bekommt beim Filtrieren alles Mangan in den Rückstand. Schmilzt man den letzteren mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in Wasser und scheidet nach Reduktion des Eisenoxyds mittelst Schwefelwasserstoffs durch Kochen im Kohlensäurestrom die Titansäure ab, so enthält das Filtrat nur noch Eisen und Mangan. Zur Abscheidung der geringen Manganmenge versetzt man das heisse Filtrat, welches mehrere hundert Kubikzentimeter betragen kann, mit etwas verdünnter Schwefelsäure und 10—15 *cc* 10 prozentiger Ammoniumpersulfatlösung. Bei mehrstündigem Erwärmen auf siedendem Wasserbad scheidet sich nun alles Mangan vollständig ab; dasselbe enthält jedoch, wie schon v. Knorre angibt, stets nicht unerhebliche Mengen von Eisen. Auf diesen eisenhaltigen Manganniederschlag lassen sich die üblichen Trennungsmethoden und die von P. Jannasch[2]) besonders empfohlene Fällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin, welches das Mangan in Lösung hält, anwenden.

Über die verschiedenen zur Trennung des Mangans vom Eisen meist gebräuchlichen Methoden, welche auf der Abscheidung des Eisens als basisches Salz beruhen, die Fällung durch essigsaure Alkalien (Azetatmethode), die Fällung der durch Ammoniumkarbonat nahezu neutralisierten Lösung (Karbonatmethode) und die Fällung durch Alkalisulfate (Sulfatmethode), sowie die weniger bekannte Fällung mit Natriumbikarbonat[3]) hat seinerzeit C. Meineke[4]) berichtet.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 4072.

[2]) Vergleiche: F. Rühl, Quantitative Trennungen mit salzsaurem Hydroxylamin. Dissertation, Heidelberg 1901, S. 10.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 84 (1883).

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 227.

Es gelingt nach seinen Versuchen durch einmalige Fällung mit Alkaliazetaten Eisen und Mangan vollständig zu trennen, wenn man die manganhaltige Eisenlösung möglichst genau neutralisiert, nur wenig Alkaliazetat und Essigsäure hinzufügt und rasch bis zum Kochen erhitzt, ohne jedoch länger im Sieden zu erhalten.

Die Fällung mit Ammoniumkarbonat ergibt genügende Resultate; man wird aber etwas zu wenig Mangan finden, wenn nach dem Aufkochen eine sehr geringe Menge Ammoniak zugegeben wird, während ohne diesen Zusatz leicht etwas Eisen gelöst bleibt.

Bei der Abscheidung des Eisens durch Alkalisulfate bleibt das Mangan vollständig in Lösung, meist jedoch auch geringe Mengen von Eisen.

Vollständig frei von Mangan wird das Eisen bei der Fällung mit Natriumbikarbonat erhalten, sowohl bei Gegenwart von Schwefelsäure, beziehungsweise Sulfaten, als auch aus salzsaurer Lösung. Die Lösung wurde mit Natriumbikarbonatlösung, welche mit Kohlensäure gesättigt war, neutralisiert und alsdann mit noch einem oder einigen Tropfen Bikarbonatlösung mehr versetzt. Das Auswaschen des Niederschlages muss mit kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salmiaklösung erfolgen.

Zur Trennung des Mangans von Eisen und Calcium fällt R. B. Riggs[1]) das Eisen nach der Azetatmethode. Hierbei rät der Verfasser einen grossen Überschuss des Azetats zu vermeiden und bei der Fällung nicht zu heftig und zu lange zu kochen. Bei dem Neutralisieren der Lösung lässt es sich nicht ganz vermeiden, dass ein kleiner Teil des Mangans gefällt wird, wodurch eine Wiederholung der Fällung nötig wird. Die Abscheidung des Mangans mit Brom aus ammoniakalischer Lösung wird durch die Gegenwart von Azetaten begünstigt. Man gibt das Bromwasser am besten zu der heissen ammoniakalischen Lösung, löst den abfiltrierten Manganniederschlag in Salzsäure und wiederholt die Fällung, um das Mangan frei von Calcium zu erhalten.

H. Brearley[2]) bemerkt zur Trennung des Mangans vom Eisen nach der Azetatmethode, dass sich in dem abgeschiedenen Eisenniederschlage um so mehr Mangan findet, je grösser der angewandte Überschuss von Natrium- oder Ammoniumazetat ist. Es gelingt jedoch

---

1) Journ. of anal. and appl. Chemistry **6**, 94.

2) Chem. News **75**, 13, und **76**, 165.

auch bei einer sehr grossen Menge von Azetat, den Eisenniederschlag frei von Mangan zu erhalten, wenn man die Lösung vor dem Aufkochen mit einer genügenden Menge freier Essigsäure versetzt, und zwar muss um so mehr freie Essigsäure vorhanden sein, je mehr Azetat zugegen ist. Ohne freie Essigsäure lässt sich durch einmalige Fällung eine vollständige Trennung des Mangans vom Eisen nur erreichen, wenn eine kleine Menge Azetat verwendet wird. Soll die Bestimmung des Mangans im Filtrate durch Titration mit Kaliumpermanganat erfolgen, so darf dasselbe nicht zu viel Azetat, namentlich Ammoniumazetat enthalten. Nach seiner späteren Veröffentlichung ist jedoch der Einfluss des Ammoniumazetats nur von geringer Bedeutung, sofern auf 1 *g* Eisen nicht mehr als 10 *cc* einer konzentrierten Ammoniumazetatlösung verwendet werden. Brearley stellt nach der Fällung des Eisens das Volumen der Flüssigkeit fest und bestimmt das Mangan nach partieller Filtration auf titrimetrischem Wege.

L. Rürup[1]) hat vergleichende Manganbestimmungen in Stahl und Eisen nach gewichtsanalytischen und titrimetrischen Methoden ausgeführt. Bei Anwendung der gewichtsanalytischen Methoden wurde das Eisen zunächst als basisches Azetat in bekannter Weise abgeschieden. Nach partieller Filtration wurden drei Viertel des Filtrats eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, der Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt und das Mangan mit Brom und Ammon gefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltriert und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen worden war, wurde er geglüht, nochmals mit heissem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas schwefliger Säure wieder gelöst und die Lösung mit Ammoniak neutralisiert. Das sich hierbei etwa abscheidende Eisen wurde abfiltriert, das Mangan wiederum mit Bromsalzsäure und Ammoniak gefällt und als Mangansulfür oder Manganoxyduloxyd bestimmt.

Hervorzuheben ist, dass bei der Trennung des Eisens vom Mangan eine zu grosse Menge von Natriumazetat zu vermeiden ist, dass das geglühte Manganoxyduloxyd nochmals mit heissem Wasser auszuwaschen und vorhandenes Eisen vor der zweiten Fällung abzuscheiden ist. Ausserdem muss das Filtrat der ersten Manganfällung nochmals mit wenig Bromwasser auf einen etwaigen Mangangehalt geprüft werden.

[1]) Chemiker-Zeitung **20**, 285 und 337.

Die Notwendigkeit, die durch Fällung mit Brom und Ammon erhaltenen Manganniederschläge auf Verunreinigungen zu prüfen, hat auch bereits C. Reinhardt[1]) betont.

Brauchbare Resultate erhielt Rürup auch nach dem Ford'schen Verfahren. Rürup löste 5 *g* Späne in 60 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewichte, dampfte bis zur Sirupkonsistenz ein, setzte 100 *cc* Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewichte und 15 *g* Kaliumchlorat hinzu und erhitzte zum Sieden. Nach 5 Minuten wurden nochmals 50 *cc* konzentrierte Salpetersäure und 15 *g* Kaliumchlorat hinzugefügt und die Flüssigkeit alsdann noch $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde im Kochen erhalten. Nach raschem Abkühlen wurde durch ein Asbestfilter filtriert und der Niederschlag mit konzentrierter, von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure gründlich ausgewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag in heisser, verdünnter Salzsäure, der etwas schweflige Säure zugesetzt war, gelöst und das Mangan aus der Lösung durch Fällung mit Brom und Ammon abgeschieden. Der Niederschlag wurde wie oben weiter behandelt und als Oxyduloxyd gewogen.

A. P. Food und J. M. Bregowsky[2]) verflüchtigen bei der Bestimmung des Mangans in siliziumreichem Eisen und in Erzen die Kieselsäure mit Flusssäure, indem sie in folgender Weise verfahren. Das Eisen wird in Salpetersäure gelöst und das Mangan in bekannter Weise mit Kaliumchlorat abgeschieden. Alsdann versetzt man, je nach der Menge des vorhandenen Siliziums, mit mehr oder weniger Flusssäure, erhitzt einige Zeit zum Kochen und gibt nochmals etwas Kaliumchlorat hinzu. Hierbei wird auch vorhandener Graphit, da er nicht mehr durch Kieselsäure eingeschlossen ist, vollständig oxydiert.

Bei der Bestimmung des Mangans in Ferromanganen benutzt G. L. Norris[3]) zur Trennung des Mangans vom Eisen die Äthermethode.[4]) 0,5 *g* Ferromangan werden in 15 *cc* Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewichte gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 30 *cc* verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen. Diese Lösung bringt man in einen etwa 200 *cc* fassenden Schütteltrichter und schüttelt nach Zufügen von einigen Tropfen Brom zuerst mit

[1]) Chemiker-Zeitung **10**, 323, 357 und 372.

[2]) The Journal of the American chemical Society **20**, 504.

[3]) Journ. of the Soc. of chem. industry **20**, 551.

[4]) Diese Zeitschrift **40**, 809 (1901).

40—50 *cc* Azeton, dann mit 75 *cc* Äther durch. Das Azeton befördert die Löslichkeit des Eisenchlorids, da es sowohl in Wasser als auch in Äther löslich ist. Nachdem man die wässerige Lösung von der ätherischen Lösung getrennt und den Trichter mit etwas verdünnter Salzsäure nachgespült hat, verdünnt man mit 300 *cc* heissem Wasser und fällt das Mangan als Phosphat mit Natriumammoniumphosphatlösung und überschüssigem Ammoniak. Das als Pyrophosphat gewogene Mangan wird in Salzsäure gelöst und die ungelöst bleibende Kieselsäure zurückbestimmt. Etwa vorhandenes Chrom kann aus der Lösung des Phosphats nach dem Abstumpfen der freien Säure mit Natriumazetat wieder gefällt werden. Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl.

H. Brearley[1]) weist darauf hin, dass bei der Bestimmung des Chroms im Chromstahl nach der Methode von Galbraith das vorhandene Mangan störend wirkt. Aus der schwefelsauren, mit Permanganatlösung oxydierten Lösung des Chromstahls fällt auf Zusatz von Kalilauge mit dem Mangan ein Teil des Chroms nieder, da die Chromsäure durch das Manganoxydul reduziert wird. Brearley empfiehlt zur Trennung des Mangans von der Chromsäure die Fällung des ersteren mit Ammoniak und Brom, sowie die Abscheidung mit Natriumphosphat nach der Methode von W. Gibbs.

Um bei Schlackenanalysen Eisen, Mangan und Tonerde gemeinschaftlich zu fällen, verfährt R. Namias[2]) in folgender Weise. Man versetzt die zu fällende Flüssigkeit mit einem Überschuss von Natriumbikarbonat, fügt Brom hinzu und erwärmt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde, indem man von Zeit zu Zeit etwas Brom hinzugibt. Bei dieser Behandlung wird eine fast vollständige Fällung der anwesenden Körper erzeugt, das ganze Mangan wird oxydiert und verwandelt sich schneller und vollständiger in Superoxyd als bei Anwendung von Brom und Ammoniak. Nun versetzt man die Flüssigkeit mit Essigsäure in bedeutendem Überschuss und bringt unter Erwärmen allen Kalk und alle Magnesia wieder in Lösung, ohne dass das Mangansuperoxyd im geringsten angegriffen wird. Nach Zusatz von Salmiak fällt man alsdann aus der heissen Flüssigkeit auch das Eisen und die Tonerde, filtriert den Niederschlag ab und wäscht aus. Aus dem Gewicht des geglühten Niederschlags

[1]) Chem. News **77**, 131.
[2]) Stahl und Eisen, **11**, 579.

berechnet sich die Tonerde, indem man das auf mafsanalytischem Wege bestimmte Eisen und Mangan als Oxyd, beziehungsweise Oxyduloxyd, in Abzug bringt.

Der abgeschiedene Niederschlag enthält nur Spuren von Kalk und Magnesia und wird bei wiederholter Abscheidung vollkommen rein erhalten.

Die Trennung des Mangans von der Wolframsäure gelingt nach W. T. Taggart und E. F. Smith[1]) nicht durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak, da von dem Schwefelmangan Wolfram mit niedergerissen wird. Ebenso ergab die Fällung mit kohlensaurem Kali falsche, und zwar für das Mangan zu niedrige Werte. Vielleicht führt eine Schmelze mit Alkalikarbonat zum Ziele.

Die Abscheidung des Mangans durch den elektrischen Strom erfolgt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen als Superoxyd an der Anode. Nach A. Classen, welcher sich in eingehender Weise mit der elektrolytischen Bestimmung des Mangans beschäftigt hat, bewährt sich am besten die Verwendung des Mangans als Azetat und die Abscheidung aus essigsaurer Lösung. Andere Mangansalze fällt man am besten mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd und bringt das abfiltrierte Mangansuperoxyd mit Hilfe von 5 *cc* Essigsäure, 5 *cc* 3—4 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 25 *cc* Wasser in Lösung. Uebermangansaure Salze werden zuvor zu Oxydulsalzen reduziert.

Die grösste Schwierigkeit liegt in der geringen Haftbarkeit des Superoxyds, infolgedessen es auf dem vorstehenden Wege nur gelingt, etwa 0,08 *g* Mangan abzuscheiden. Nach Fr. Rüdorff[2]) hat das elektrolytisch abgeschiedene Mangansuperoxyd nach dem Trocknen bei 60^0 C. die Zusammensetzung $MnO_2 + H_2O$. M. Gröger[3]) hat dagegen bei jodometrischer Bestimmung des getrockneten Niederschlags gefunden, dass demselben wesentliche Mengen von Manganoxyd beigemengt sind. Classen empfiehlt die Überführung des Superoxyds in Manganoxyduloxyd. Die Umwandlung durch Glühen über dem Gebläse ist in wenigen Minuten vollständig, ohne dass eine Wiederholung des Glühens erforderlich wird. Rüdorff und auch Gröger machen allerdings dagegen geltend, dass das Glühen des Niederschlags leicht zu Verlusten führt.

---

1) The Journal of the American chemical Society 18, 1053.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 6.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 253.

Nach Versuchen von C. Engels[1]) gelingt es auch grössere Mengen von Mangan elektrolytisch abzuscheiden, wenn man eine Lösung von Mangansulfat mit Chromalaun und Ammoniumazetat versetzt. Eine Lösung von Mangansulfat, welche etwa 0,25 *g* Mangan entspricht, wird nach Zugabe von 10 *g* Ammoniumazetat und 1,5—2 *g* Chromalaun auf 125 *cc* verdünnt und mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}6—1$ Ampère, bei einer Elektrodenspannung von 2,8—4 Volt elektrolysiert. Um einen fest haftenden Niederschlag zu bekommen, muss die Temperatur unbedingt bei 80° C. erhalten werden. Die Abscheidung ist nach etwa $^3/_4$ Stunden beendet. Da die Bildung des Superoxyds bereits bei 1 Volt Spannung erfolgt, kann, wenn es nicht auf die Zeit ankommt, auch mit schwachen Strömen gearbeitet werden; hierbei genügen bereits 2 *g* Ammoniumazetat und 0,5 *g* Chromalaun. Nach dem Glühen des erhaltenen Superoxyds ist es ratsam, den Niederschlag mit warmem Wasser zu behandeln, um geringe Mengen von Chromsäure auszuwaschen, welche von dem Superoxyd festgehalten werden. Nach kurzem Glühen ist die Schale dann zur Wägung bereit. Die Schale muss nach der Entfernung des Niederschlags zurückgewogen werden, weil dieselbe während der Elektrolyse um etwa 1 *mg* abnimmt.

Das Verfahren lässt sich auch direkt zur Bestimmung des Mangans in Manganaten und Permanganaten anwenden. Hierbei wird die Lösung derselben nach Zusatz von Essigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd reduziert, der Überschuss des letzteren durch Chromsäure entfernt und nach obiger Vorschrift elektrolysiert. Die der Lösung zugesetzte Essigsäure muss jedoch zuvor mit Ammoniak abgestumpft werden, da die Abscheidung des Mangansuperoxyds durch freie Säure bedeutend verlangsamt wird.

Weitere Versuche von Engels haben ergeben, dass sich der Chromalaun auch durch Alkohol ersetzen lässt, doch ist Chromalaun vorzuziehen, wenn er nicht aus besonderen Gründen auszuschliessen ist. Engels sucht die Ursache für das Festhaften des Niederschlags in der Sauerstoffabscheidung an der Anode, da sich bei der Abscheidung von Mangansuperoxyd unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers spröde, beim Erhitzen abspringende Niederschläge ergeben. Dem auftretenden Sauerstoff schreibt Engels eine reduzierende Wirkung zu, indem er das metallähnliche, spröde Superoxyd teilweise zu Manganoxyd reduziert und in ein feines, fest in einander gefügtes Pulver ver-

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie **2**, 410, **3**, 286 und 305.

wandelt. Das Chromoxyd unterstützt hierbei die Wirkung des naszierenden Sauerstoffs, indem es einerseits, unter Oxydation zu Chromsäure, die Reduktion des Mangansuperoxyds befördert und andererseits durch seine Umwandlung in Chromsäure die reduzierende Einwirkung des Sauerstoffs mäfsigt. Alkohol wirkt im wesentlichen mäfsigend auf die Gasentwicklung, indem er, unter Oxydation zu Aldehyd, die reduzierende Wirkung des Sauerstoffs ablenkt.

Engels[1]) beschreibt auch eine Methode zur elektrolytischen Trennung des Eisens vom Mangan, welche jedoch kaum praktische Anwendung finden wird.

Da Engels die Anwesenheit von Essigsäure bei der Elektrolyse des Mangans als günstig erkannt hatte, versuchte F. Kaeppel[2]) die Anwendung von Körpern, welche bei der Oxydationswirkung des Stroms in Essigsäure übergehen konnten und durch die gleichzeitige Sauerstoffentwicklung vielleicht eine ähnliche Wirkung erreichen liessen, wie bei der Methode von Engels. Hierbei gelang es Kaeppel unter Zusatz von Azeton grössere Mengen bis 1,6 *g* Mangansuperoxyd auf mattierten Schalen festhaftend niederzuschlagen. Bei der Elektrolyse wurde das Mangansulfat, etwa 0,15—1,6 *g* Mangansuperoxyd entsprechend, in 150 *cc* Wasser gelöst, je nach der vorhandenen Manganmenge mit 1,5—10 *g* Azeton versetzt und die Lösung bei einer Temperatur von 50—55 ^{0} C. mit einer Stromspannung von 4—4,25 Volt und einer Stärke von 0,7—1,2 Ampère elektrolysiert. Hierbei wurde das Flüssigkeitsvolumen durch Nachgiessen konstant erhalten, um das Superoxyd am Rande nicht trocken werden zu lassen. Als Kathode dienten statt der Scheibenelektrode zwei in die Flüssigkeit eingehängte Platinplatten. Die Abscheidung war nach 2—5 $^{1}/_{2}$ Stunden beendet. Anstatt den Niederschlag in Oxyduloxyd überzuführen, zieht es Kaeppel vor, denselben bei 150—180 ^{0} C. zu trocknen und als wasserfreies Superoxyd zu wägen, was allerdings, wegen der hygroskopischen Eigenschaft des letzteren, möglichst rasch geschehen muss.

Die Erklärung für die Tatsache, dass unter Anwendung von Azeton so viel grössere Mengen von Mangan abgeschieden werden können, glaubt Kaeppel in den wechselnden Vorgängen der Oxydation des Azetons zu Essigsäure und vielleicht Ameisensäure und deren Zerlegung

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie **5**, 37.

[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie, **16**, 268.

zu finden, und darin, dass infolge dieser Vorgänge freie Säure nur in minimalen Mengen und nur zeitweise vorhanden sein dürfte.

Die Methode besitzt ausserdem den Vorzug, dass das Superoxyd leicht und rasch ausgewaschen werden kann und keine Verunreinigungen einschliesst.

Kaeppel dehnte seine Versuche weiter auf die Trennung von Mangan und Eisen aus. Die bisher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden ergeben nur unzuverlässige Resultate. Kaeppel bewirkt die elektrolytische Abscheidung des Eisens neben Mangan nach dem Vorgange von A. Brand[1]) in der Lösung der pyrophosphorsauren Doppelsalze unter Zugabe einiger Tropfen Phosphorsäure. Das Eisen wird hierbei in metallischem Zustande abgeschieden, während das Mangan in Übermangansäure übergeführt wird. Da der Elektrolyt schwach alkalisch reagiert und während der Elektrolyse alkalisch bleibt, lässt sich nicht verhindern, dass etwas Manganoxyd und Mangansuperoxyd abgeschieden wird. Durch Erwärmen des Elektrolyten und eine grössere Pyrophosphatmenge lässt sich jedoch diese Abscheidung fast beseitigen.

Bei Anwendung des Verfahrens giesst man die Lösung des Eisen- und Mangansulfats unter stetem Umrühren in eine kochende Lösung von 12 *g* Natriumpyrophosphat und fügt, nachdem diese klar geworden ist, 3—4 Tropfen Phosphorsäure hinzu; tritt durch die Phosphorsäure wieder Trübung ein, so wird dieselbe durch einige Tropfen der Natriumpyrophosphatlösung wieder gelöst. Die Lösung wird alsdann auf 230—250 *cc* verdünnt und unter Erwärmen auf 30—40 ^{0} C. der Einwirkung eines Stromes von 1,8—2,5 Ampère mit einer Spannung von 4 Volt ausgesetzt. Nach beendeter Zersetzung wird der Eisenniederschlag ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, nach wiederholtem Auswaschen mit absolutem Alkohol bei mäfsiger Wärme getrocknet und gewogen.

Die Versuche des Verfassers ergaben unter Anwendung von 0,1—0,15 *g* Eisen und 0,035—0,11 *g* Mangan 14,02—14,19 $^0/_0$ Eisen, gegenüber einem berechneten Gehalt von 14,28 $^0/_0$.

Die elektrolytische Bestimmung des Mangans nach der Abscheidung des Eisens erwies sich als nicht ausführbar.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans in Manganerzen elektrolysiert A. Hiorns[2]) die stark salpetersaure Lösung, welche jedoch

---

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 581 (1889).

[2]) Chem. News **81**, 15.

nicht mehr als 0,03 *g* Mangan enthalten darf, bei 60° C. unter Anwendung eines Bunsen'schen Elements. Als Anode dient eine Platinschale, während eine die Flüssigkeit berührende Platinspirale die Kathode bildet. Nach 12 Stunden ist die Abscheidung des Mangans als Dioxyd beendet. Dasselbe wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen.

O. Prelinger[1]) macht in seiner bereits erwähnten Arbeit »zur Chemie des Mangans« Angaben über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Mangans. Der Verfasser gelangte zu reinem Mangan, indem er das auf elektrolytischem Wege dargestellte Manganamalgam in einem Strome von reinem und völlig sauerstofffreiem Wasserstoff zum Glühen erhitzte. Das Mangan blieb hierbei als graue, poröse Masse zurück; im Achatmörser zerrieben, gab es ein schiefergraues, selbst unter starkem Drucke glanzlos bleibendes Pulver, das an trockener Luft vollkommen unverändert blieb. Das pulverförmige Mangan ist bei gewöhnlicher Temperatur weder magnetisch noch magnetisierbar. Von Wasser wird es in der Kälte langsam, rasch aber in der Wärme angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure greift es in der Kälte sehr wenig an, aber energisch und unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure bei gelindem Erwärmen. Verdünnte Schwefelsäure greift es unter Wasserstoffentwicklung sofort an. Konzentrierte Salpetersäure wirkt unter Feuererscheinung, die mit schwacher Explosion verbunden ist, ein, während verdünnte Salpetersäure lebhafte Gasentwicklung bewirkt. Salzsäure, Essigsäure, sowie auch Natronlauge greifen das Mangan unter lebhafter Wasserstoffentwicklung an. Von einer Chlorammoniumlösung wird das Mangan unter Wasserstoff- und Ammoniakentwicklung vollkommen gelöst. Metallsalzlösungen gegenüber wirkt das Mangan reduzierend, da es im stande ist, eine ganze Reihe von Metallen aus ihren Salzlösungen auszuscheiden. Das spezifische Gewicht des Mangans ist nach den Bestimmungen Prelinger's 7,4212.

Im Anschlusse an diesen Bericht wird die Bestimmung des Mangans auf maſsanalytischem und kolorimetrischem Wege besprochen werden.

[1]) Monatshefte f. Chemie, **14**, 353.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über Farbenreaktionen des Narzeïns berichtet A. Wangerin[1]. Als Reagens empfiehlt er Resorzinschwefelsäure, welche man durch Auflösen von 0,01—0,02 *g* Resorzin in 10 Tropfen Schwefelsäure erhält. Eine Spur Narzeïn, mit dieser Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, gibt eine karmoisin- bis kirschrote Flüssigkeit, welche beim Erkalten allmählich eine blutrote und orangegelbe Färbung annimmt.

Tanninschwefelsäure, welche entsprechend durch Auflösen von 0,01—0,02 *g* Tannin in 10 Tropfen Schwefelsäure erhalten wird, liefert mit Narzeïn eine rein grüne Lösung, welche beim Erkalten sich langsam in Gelb bis Braungelb verfärbt. In 50 *cc* Wasser löst sich diese erkaltete Flüssigkeit fast farblos, wird durch Ammoniak aber wieder grün; beim Erhitzen geht diese Farbe über Blau in Schmutziggrün über, und nach längerem Stehen scheidet sich ein schwärzlicher Niederschlag ab.

Narkotin und Hydrastin reagieren mit Tanninschwefelsäure ähnlich, Veratrin gibt rote Farbenreaktion. Andere Alkaloide geben meist braune, nicht charakteristische Färbungen.

Eine neue Reaktion gewisser Alkohole und verwandter Verbindungen gibt Gayard[2] an. Giesst man vorsichtig eine kleine Menge Äther auf die Oberfläche von Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,82, welche 5 bis 20 % Kaliumnitrit enthält, so entsteht nach wenigen Minuten eine schöne blaue Farbe. Diese verschwindet beim Schütteln unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd, erscheint jedoch wieder beim Stehen. Am besten tritt die Reaktion ein bei 15—30°, während sie versagt bei — 20°, wie auch in der Hitze.

Verfasser erhielt die blaue Färbung mit einer Reihe von Verbindungen: Alkoholen, Aldehyden Ketonen, Estern, Zuckern und Säuren.

Bei festen Körpern mischt man ein kleines Stückchen mit 1 bis 2 *cc* des Reagens und verdünnt mit 1 bis 2 *cc* Wasser.

---

[1]) Pharm. Zeitung **47**, 916; durch Chem. Centralblatt **74**, I, 58.

[2]) Journ. Pharm. Chim. **27**, 374; durch The Analyst **28**, 222.

Über Jodoformnachweis und Jodoformzersetzung berichtet C. H. L. Schmidt[1]).

Der Nachweis des Jodoforms lässt sich durch Zersetzung desselben mittelst Zinks bewerkstelligen. Man entfernt etwa vorhandenes freies Jod zunächst durch Zusatz von Stärkelösung und Schwefelsäure, filtriert die niedergeschlagene Jodstärke ab und fügt zum Filtrat Nitrit, um Jodwasserstoff nachzuweisen. Man filtriert wieder und zersetzt im Filtrat das Jodoform durch Zinkstaub, wodurch abermals die Jodstärkereaktion eintritt.

Auf diese Weise hat der Verfasser gefunden, dass das Jodoform sich bei 100°, zum Teil schon bei 80°, und bei Luftzutritt zersetzt unter Abscheidung von Jod, welches bei Gegenwart von Wasser und Glyzerin teilweise in Jodwasserstoff umgewandelt wird. Ausserdem bildet sich bei der Zersetzung Kohlensäure und namentlich Kohlenoxyd. Letzteres kann zum Nachweis selbst geringer Mengen von Jodoform dienen, indem man die Substanz bei Luftzutritt auf 100° erhitzt und die sich entwickelnden Dämpfe zur Entfernung des Jods zunächst durch Wasser und hierauf durch Blut leitet.

Den Nachweis von Jodoform neben einigen bekannten organischen Jodverbindungen, und zwar neben Isopropyljodid, Allyljodid und Dijodhydrin, gründet Schmidt[2]) darauf, dass Jodoform und Allyljodid sich durch Quecksilber und Chloroform extrahieren lassen, während Isopropyljodid nur durch Chloroform, Dijodhydrin jedoch durch keines der beiden Reagenzien ausgezogen wird. Auch bei Gegenwart von Eiweiss lässt sich Jodoform auf diese Weise erkennen.

Wird eine Glyzerinsuspension von Jodoform einige Zeit auf 100° erhitzt, so lassen sich Kohlenoxyd, Kohlensäure, freies Jod, Jodwasserstoff und Spuren von Isopropyljodid nachweisen. Allyljodid, welches durch Geruch und physiologische Wirkung erkannt wird, bildet sich nur intermediär, indem es durch Jodwasserstoff, welcher wieder aus Glyzerin und Jod entsteht, zu Isopropyljodid umgesetzt wird.

Als Reagens auf die Hydroxylgruppe empfiehlt L. Tschugajeff[3]) magnesiumorganische Verbindungen. Hierbei legt der Verfasser

---

[1]) Arch. internat. Pharmakodynamie und Therapie 8, 110; durch Chem. Centralblatt 72, II, 1095.

[2]) Archiv internat. Pharmakodynamie und Therapie 8, 187; durch Chem. Centralblatt 72, II, 1095.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 35, 3912.

die Beobachtung von Tissier und Grignard[1]) zu Grunde nach der verschiedene organische Hydroxylverbindungen wie Säuren, Alkohole, Phenole und Oxime mit Alkylmagnesiumjodiden nach folgender Gleichung reagieren:

$$R . MgJ + R'. OH = RH + R'O . MgJ.$$

Verwendet man Methylmagnesiumjodid, so entsteht Methan. Man kann also die eintretende Gasentwickelung als Zeichen des Vorhandenseins der Hydroxylgruppe benutzen, selbstverständlich muss die zu untersuchende Substanz völlig wasserfrei sein.

Auch eine Bestimmung der Hydroxylverbindung liesse sich auf Grund obiger Reaktion bewerkstelligen: Lässt man überschüssiges Methylmagnesiumjodid auf 0,1—0,15 *g* der vollständig getrockneten Hydroxylverbindung im Knop'schen Azotometer einwirken, so tritt sofort lebhafte Methanentwicklung ein. Das Gas kann man über Quecksilber auffangen und aus dem Volum unter Berücksichtigung der Dampfspannung des Äthers, der Temperatur und des Druckes die Hydroxylverbindung berechnen. Der Verfasser hat jedoch in dieser Notiz noch keine Belege für den quantitativen Verlauf der Reaktion gebracht und betrachtet auch die eben beschriebene Form der Versuchsanstellung einstweilen nur als qualitativen Nachweis.

Auch eine Trennung von indifferenten (hydroxylfreien) Körpern kann man auf die Reaktion gründen.

Versetzt man eine ätherische Lösung eines Gemisches verschiedener Körper, zum Beispiel ein ätherisches Öl, mit Methylmagnesiumjodid, destilliert im Vakuum den Äther und die indifferenten Stoffe ab, so kann man durch Behandeln des Rückstandes mit Wasser den ursprünglich vorhandenen Alkohol regenerieren.

Wenn die Alkyljodmagnesiumverbindung in Äther unlöslich ist, fällt sie kristallinisch aus und kann unter Ausschluss von Feuchtigkeit abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Hierauf kann man durch Behandeln mit Wasser den Alkohol ebenfalls wieder herstellen. Der Verfasser weist darauf hin, dass einige Amide und Thioamide sich gegen Methylmagnesiumjodid wie Hydroxyl enthaltende Körper verhalten.

1) Comptes rendus **132**, 855.



2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff bei Gegenwart von Osmium hat G. v. Knorre[1]) folgendes Verfahren ausgearbeitet:

Eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz, zum Beispiel Kohlenfäden, wie sie zur Glühlampenfabrikation Verwendung finden, wird im Porzellanschiffchen in einem Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glase im Sauerstoffstrom bei Hellrotglut verbrannt. Es verbrennt hierbei zunächst der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, darauf das Osmium zu Osmiumtetroxyd, welch' letzteres durch Eisenoxydullösung zu Osmiumioxyd reduziert und als ein schwarzer Niederschlag ausgefällt wird.

Man leitet die Verbrennungsgase also zunächst durch eine Vorlage, welche angesäuerte Eisenvitriollösung enthält; diese Vorlage, am zweckmäfsigsten ein gewöhnlicher Erlenmeyer-Kolben von 150—200 *cc* Inhalt, ist ihrerseits mit einem Rückflusskühler verbunden, an welchen sich ein Chlorcalciumrohr und weiter der Kaliapparat zum Auffangen der Kohlensäure anschliesst. Sobald Osmiumdämpfe in die Vorlage treten, bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Osmiumioxyd.

Nach vollendeter Verbrennung wird diese Vorlage zum Sieden erhitzt, um die darin enthaltene Kohlensäure vollständig auszutreiben; die Wasserdämpfe werden in dem Kühler kondensiert und das Kohlendioxyd vor Eintritt in den Kaliapparat durch das Chlorcalciumrohr getrocknet.

Die vom Verfasser ausgeführten Analysen zeigen unter sich recht gute Übereinstimmung.

Die qualitative Prüfung auf Osmium führt der Verfasser aus, indem er eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz im trockenen Reagensglas mit Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt; bei Anwesenheit von Osmium tritt alsbald der intensive und charakteristische Geruch des Osmiumtetroxyds auf. Es lassen sich auf diese Weise noch Spuren von Osmium nachweisen.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Zur Bestimmung des Alkohols in sehr verdünnten Lösungen hat M. G. Argenson[2]) eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 393.
2) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **27**, 1000.

den Gehalt an Äthylalkohol in Lösungen noch festzustellen, die nur $^1/_{1000000}$ ihres Volums an letzterem enthalten. Sie beruht auf der Oxydation des Alkohols durch Chromsäure zu Aldehyd und Nachweis desselben mittelst fuchsin-schwefliger Säure. Die Empfindlichkeit der Reaktion hängt vor allen Dingen von derjenigen des angewandten Reagens ab; man stellt dieses auf folgende Weise her: 0,25 *g* Fuchsin werden in etwas weniger als 500 *cc* ausgekochtem Wasser unter Erwärmen gelöst; nach dem Erkalten füllt man auf 500 *cc* auf und leitet einen sehr langsamen Strom schwefliger Säure durch, bis die Flüssigkeit beinahe entfärbt ist. Ist nach einigen Stunden noch keine Entfärbung eingetreten, so leitet man nochmals schweflige Säure ein, jedoch nur ganz kurze Zeit, unterbricht wieder mehrere Stunden und wiederholt diese Operation, bis die Lösung nur noch schwach rosa gefärbt ist. Hat diese bereits eine strohgelbe Farbe angenommen, so ist die Empfindlichkeit des Reagens beträchtlich geringer. In vollen Flaschen und vor Licht geschützt, hält sich dies Reagens unverändert mehrere Monate.

Man führt nun zunächst eine Bestimmung aus mit einer Lösung von bekanntem Alkoholgehalt, zum Beispiel $^1/_{500000}$ ihres Volums. 20 *cc* dieser Lösung bringt man in einen Kolben, welcher durch einen Kugelaufsatz mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist; man fügt 5 *cc* einer gesättigten Kaliumbichromatlösung und 1 *cc* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und beginnt langsam mit der Destillation. Die ersten 5 *cc* Destillat fängt man in einem Reagensglas auf, fügt 0,5 *cc* des oben beschriebenen Reagens hinzu und beobachtet die violette Färbung, welche nach und nach zunimmt, nach Verlauf einer Stunde jedoch sich nicht mehr merklich ändert. Eine gleich gefärbte Lösung stellt man sich nun her, indem man in ein anderes Reagensglas zu 5 *cc* Wasser tropfenweise $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung zufliessen lässt, bis die Intensität der Färbungen in beiden Gläsern übereinstimmt.

Das verbrauchte Volum der Kaliumpermanganatlösung wird abgelesen. Dieselben Operationen werden nun wiederholt mit der auf ihren Alkoholgehalt zu untersuchenden Flüssigkeit. Dieser Alkoholgehalt ist in Verdünnungen von $^1/_{200000}$ bis $^1/_{1000000}$ proportional dem Volum der zur Einstellung der Färbung nötigen Menge Kaliumpermanganatlösung.

Für Alkohollösungen, deren Verdünnung an der äussersten Grenze liegt, stellt man am besten, um möglichst genaue Resultate zu erhalten eine verdünntere Vergleichslösung mit Kaliumpermanganat her.

Lösungen, die mehr als $^1/_{200000}$ Alkohol enthalten, werden vorher entsprechend verdünnt. Zeigt die Prüfung mit der fuchsin-schwefligen Säure in der zu untersuchenden Flüssigkeit gleichzeitig freien Aldehyd an, so sind zwei Destillationen auszuführen, und zwar die eine direkt, die andere nach der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch. Aus der Differenz dieser beiden Bestimmungen lässt sich dann der wirkliche Alkoholgehalt berechnen.

Sehr oft enthält der Alkohol selbst Spuren von Aldehyd, welche mit dem Reagens manchmal sehr intensive Färbungen hervorrufen. Im allgemeinen jedoch ist die Aldehydmenge gering genug, dass die sehr verdünnten Lösungen, wie sie zur Herstellung der Vergleichslösungen oben beschrieben sind, selbst mit dem empfindlichsten Reagens keine berechenbare Färbung mehr liefern.

Die Bestimmung des Aldehyds im Äther führt Maurice François[1]) mittels einer Rosanilinbisulfitlösung aus. Man erhält diese, indem man 220 *cc* einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure mit 30 *cc* einer Fuchsinlösung von 1 : 1000 und 3 *cc* Schwefelsäure von 66° Bé. mischt. Das Reagens muss farblos sein und darf sich mit reinem Alkohol oder Äther nicht färben. Bei Gegenwart von Aldehyd jedoch tritt eine rotviolette Färbung auf, und zwar noch in einer Verdünnung von 1 : 10000. Mit Hilfe von Vergleichslösungen lässt sich in dem zu untersuchenden Äther je nach dem Farbenton der Gehalt an Aldehyd bestimmen.

Um reinen, aldehydfreien Äther zu erhalten, behandelt man den käuflichen Äther mit einer Permanganatlösung, welche 200 *g* gesättigter Kaliumpermanganatlösung auf 1 *l* Alkohol und 20 *g* Ätznatron enthält. Nach 24 Stunden trennt man im Scheidetrichter, behandelt nochmals mit Kaliumpermanganat und destilliert schliesslich den mit Kalk und Chlorcalcium getrockneten Äther. Um Alkohol von Aldehyd zu befreien behandelt man denselben mit Anilin und Phosphorsäure, und zwar nimmt man auf 1 *l* Alkohol 10 *cc* Anilin und 10 *cc* Phosphorsäure von 45° Bé. Man kocht auf und unterwirft nach dem Erkalten das Gemisch der Destillation.

Zur Untersuchung von Kreosot hat A. D. Hall[2]) folgende Methode ausgearbeitet:

1) Journ. Pharm. Chim. **5**, 521; durch Chem. Centralblatt **68**, II, 144.
2) The Analyst **25**, 148.

Die feste Kreosotprobe wird durch vorsichtiges Erwärmen geschmolzen und gut gemischt, bis alle Kristalle in Lösung sind. 100 *cc* werden zur Destillation in ein Nickelkölbchen von etwa $^1/_2$ *l* Inhalt gebracht, das Messgefäss mit 5 *cc* Benzin nachgewaschen, und das Destillationskölbchen mit einem etwa 2 Fuss langen Glasrohr von $^1/_2$ Zoll Durchmesser als Kühler verbunden. Als Vorlage dient ein graduierter, zylindrischer Scheidetrichter von ungefähr 300 *cc* Inhalt. Man beginnt langsam mit der Destillation und erhält schliesslich so lange auf 325° C., bis kein Destillat mehr übergeht; von Zeit zu Zeit ist der Kühler zu erwärmen, damit sich nicht Naphtalin in demselben kondensiert und dieser dadurch verstopft wird. Aus dem übergegangenen Volum, abzüglich der 5 *cc* Benzin, berechnet sich der Prozentgehalt des »bei 325° nicht flüchtigen Rückstandes«.

Zum Destillat gibt man hierauf 100 *cc* Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,3, schüttelt gut durch und erwärmt während einer Stunde unter öfterem Umschütteln in einem Wasserbad-Trockenschrank. Schliesslich lässt man erkalten, liest das Volum der wässerigen Schicht ab, und lässt den Hauptteil derselben durch den Scheidetrichter ablaufen. Um Spuren von Kohlenwasserstoffen zu entfernen, erhält man diesen während einiger Minuten im Kochen und bringt nach dem Erkalten 10 *cc* dieser Natronlösung in ein Zentrifugierröhrchen des Milchzentrifugierapparates nach Liffmann-Beam. Man säuert vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an, zentrifugiert kurze Zeit und liest dann das Volum der abgeschiedenen »Teersäuren« ab, woraus sich die Menge derselben in dem angewandten Kreosot berechnen lässt.

Zu dem Destillat im Scheidetrichter gibt man nun 100 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1:5), schüttelt und erwärmt wie oben angegeben. Man pipettiert 10 *cc* von dem abgelesenen Volum der schwefelsauren Lösung ab, macht alkalisch, und liest nach dem Zentrifugieren die Menge der abgeschiedenen »Teerbasen« ab. Da diese mitunter fest sind, so ist das genaue Ablesen derselben manchmal mit einiger Schwierigkeit verbunden.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Vorkommen der Salizylsäure in Obstfrüchten. K. Windisch[1]) hat, anknüpfend an ältere Mitteilungen von R. Hefelmann[2]) und anderen, den natürlichen Salizylsäuregehalt von Obstfrüchten zum Gegenstand näherer Untersuchungen gemacht. Zur Prüfung gelangten mehrere Sorten Kirschen, mehrere Sorten Pflaumen, Reineclauden, Mirabellen, Aprikosen, Pfirsiche, rote, weisse und schwarze Johannisbeeren, rote und weisse Stachelbeeren, Himbeeren und Erdbeeren. Grössere Mengen der Früchte wurden auf der Obstmühle vermahlen und gekeltert. Die erhaltenen Fruchtsäfte wurden mit etwa 2 $^0/_0$ konzentrierter Schwefelsäure versetzt und am Rückflusskühler $^1/_4$ Stunde gekocht. Dadurch sollten etwa vorhandene Ester der Salizylsäure verseift werden. Nach dem Erkalten wurden der Kühler mit Äther ausgespült und die Säfte zweimal mit grösseren Mengen Äther ausgeschüttelt. Die vereinigte Äther-Lösung wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Schwefelsäure aufgenommen und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung liess der Verfasser — erforderlichen Falls nach noch weiterer Reinigung — spontan verdunsten, worauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Eisenchlorid geprüft wurde.

Von den vorher genannten Obstarten gaben nur Himbeeren und Erdbeeren eine deutliche violette Salizylsäurereaktion; bei den übrigen Obst- und Beerenarten wurde auch nicht eine Andeutung einer Reaktion erhalten. Dagegen bestätigten weitere Versuche für Erdbeeren und Himbeeren insofern die allgemeine Verbreitung der Salizylsäure in diesen, als je drei Proben verschiedener Herkunft ein gleiches positives Resultat lieferten. Gartenfrüchte gaben hierbei wesentlich stärkere Reaktionen als Waldhimbeeren und Walderdbeeren. Stets wurde die Salizylsäurereaktion bei den mit Schwefelsäure oder Natronlauge gekochten Fruchtsäften erheblich stärker erhalten, als bei den direkt behandelten. Damit ist bewiesen, dass wenigstens ein grosser Teil der

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 447.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 721.

Salizylsäure in gebundener Form, vielleicht als Ester, in den Früchten vorhanden ist. Dass es sich bei dem die violette Eisenchloridreaktion gebenden Bestandteil tatsächlich um Salizylsäure handelt, konnte durch weitere Reaktionen der in Substanz isolierten Kristalle dargetan werden.

Kolorimetrische Bestimmungen ergaben den Salizylsäuregehalt von Gartenhimbeersaft zu 1,1 *mg*, von Gartenerdbeersaft zu 2,8 *mg* pro Liter.

Diese Untersuchungen lassen keinen Zweifel mehr bestehen, dass die Erdbeeren und Himbeeren und die aus diesen Beerenfrüchten hergestellten Erzeugnisse (Wein, Sirup, Gelee, Marmelade u. s. w.) einen geringen natürlichen Gehalt an Salizylsäure enthalten. Erweist sich dieser Befund als allgemein giltig, so wird es nicht mehr angängig sein, ein Erdbeer- oder Himbeererzeugniss wegen eines sehr geringen Salizylsäuregehaltes ohne weiteres zu beanstanden. Man wird vielmehr versuchen müssen, festzustellen, ob die Salizylsäure zugesetzt worden ist. Hierbei wird die quantitative Bestimmung eine Rolle spielen, da der betreffende natürliche Gehalt sehr gering ist, während ein zur Konservierung gemachter Zusatz, wenn er seinen Zweck erfüllen soll, sehr viel grösser sein muss.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangte gleichzeitig P. Süss[1]). Er bediente sich zur Prüfung des für die Untersuchung des Weines vorgeschriebenen Verfahrens[2]) und erhielt hierbei aus dem Presssaft der Weinbergerdbeere, der Ananaserdbeere und der Walderdbeere aus der Umgebung von Dresden positive Resultate. Bei Verarbeitung von 1 *l* Erdbeersaft wurden Kristalle erhalten. Die kolorimetrische Bestimmung ergab auch diesem Autor einen Gehalt von 2 bis 3 *mg* in 1 Liter Erdbeersaft.

In den selbst hergestellten Presssäften der roten und schwarzen Johannisbeeren, Stachelbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Preisselbeeren, Kirschen, Pflaumen, Reineclauden, Äpfel und Birnen konnte Süss nach der von ihm benutzten Methode keine Salizylsäure nachweisen. Das gleiche negative Ergebniss lieferten Himbeerkernöl, sowie die aus den aufgezählten Obstarten in einer Kelterei hergestellten Weine. Von Trauben untersuchte der Verfasser nur die Presssäfte italienischer weisser und blauer Trauben und fand dieselben gleichfalls salizylsäurefrei.

---

[1]) Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher und Ärzte. 74. Versammlung zu Karlsbad 1902. Zweiter Teil **1**, 102.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. *22*.

Utz[1]) fand gleichfalls Salizylsäure nur in Erdbeeren und Himbeeren auf; Johannisbeeren, Stachelbeeren und Heidelbeeren gaben in keinem Falle auch nur die geringste Reaktion. Die Beobachtung, dass verseifte Säfte stärkere Reaktion geben als unverseifte, wurde bestätigt.

A. Desmoulières[2]) hat auch in Weinen 0,8 bis 1,0 *mg* Salizylsäure in 1 *l*, und in Marmelade von Erd- und Himbeeren etwa 1 *mg* in 1 *kg* gefunden.

Nach F. W. Traphagen und E. Burke[3]) findet sich Salizylsäure in fast allen Früchten. Sie konnten sie in Erdbeeren, schwarzen und weissen Johannisbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Pflaumen, schwarzen Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen, Weintrauben, Holzäpfeln, Äpfeln und Apfelsinen nachweisen. Ebenso fand sie sich in Tomaten, Blumenkohl und grünen Bohnen. Zum Nachweis wurde mit Phosphorsäure destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Eisenchlorid geprüft. Quantitative Bestimmungen ergaben:

Johannisbeeren	0,57 *mg* in 1 *kg*
Kirschen	0,40 « « 1 «
Pflaumen	0,28 « « 1 «
Holzäpfel	0,24 « « 1 «
Trauben	0,32 « « 1 «

Maisöl. C. G. Hopkins[4]) bestimmte die folgenden Konstanten:

Spezifisches Gewicht bei 15° C. .	0,9245—0,9262
Erstarrungspunkt	— 36°
Schmelzpunkt	— 2,4°
Jodzahl nach Hübl	121,5—123,1
Hehner's Zahl	93,57
Reichert-Meissl's Zahl . .	0
Lezithin-Gehalt	1,49 %
Phytosterin-Gehalt	1,33—1,40 %.

Das Phytosterin schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 137 bis 137,5° C.

Das Öl besitzt nicht die Fähigkeit zu trocknen und nimmt, auch in grosser Fläche ausgebreitet, bei gewöhnlicher Temperatur keinen

1) Österreichische Chemiker-Zeitung **6**, 385.

2) Bull. sciences pharmacol. **4**, 204; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 760.

3) The Journal of the American chemical Society **25**, 242.

4) The Journal of the American chemical Society **20**, 948.

Sauerstoff auf. Bei 100° ergab sich hingegen in den ersten 3 Tagen eine Gewichtszunahme um 4 %, auf welche alsdann eine Gewichtsabnahme unter Dunkelfärbung folgte.

Hauptsächlich mit Hilfe der Ermittlung der ätherlöslichen Bleisalze und der Jodzahl konnte der Verfasser die folgende nähere Zusammensetzung des Maisöls ermitteln.

Phytosterin	1,37 %
Lezithin	1.49 «
Stearin (?)	3,66 «
Oleïn	44,85 «
Linolin	48,19 «
	99,56 %

H. T. Vulte und H. W. Gibson[1]) unterzogen drei Proben Maisöl einer erneuten Untersuchung und erhielten folgende Ergebnisse:

	Maisöl			Unlösliche Fettsäuren
	I	II	III	
Spezifisches Gewicht bei 15,5° C.	0.9213	0,9213	0,9255	—
desgl. „ 100° „	0,8716	0,8711	0,8756	0,8529
Viskosität bei 20° (Wasser als Einheit)	9,79	10,57	—	—
Brechungsexponent bei 20° C.	1,4761	—	1,4765	—
Schmelzpunkt	—	—	-	22.4°
Aschengehalt	0,065 %	—	0.066 %	—
Jodzahl	119,74	118.62	123,27	120,98
Säurezahl	3.70	2,25	20,65	—
Verseifungszahl	192,65	192,64	191,78	199,15
Reichert's Zahl	4,3	4,2	9,9	—
Hehner's Zahl	92,79	92,23	88,21	—
Azetylzahl	11.12	11,49	—	—
Glyzerin	10.55 %	10,35 %	—	—
Unverseifbares	1,39 %	1,43 %	—	—

Die Arbeit enthält noch Angaben über einige qualitative Reaktionen des Maisöls, von denen ich nur hervorhebe, dass sowohl mit Becchi's als auch mit Brullé's Silbernitratreagens Dunkelfärbungen erhalten wurden.

[1]) The Journal of the American chemical Society **22**, 453.

Zur Bestimmung der Glyzerinphosphorsäure in der Milch empfehlen F. Bordas und S. de Raczkowski[1]) folgendes Verfahren. 100 *cc* Milch werden mit einer Mischung von 100 *cc* 95 prozentigem Alkohol, 100 *cc* Wasser und 10 Tropfen Essigsäure geschüttelt. Das entstehende Koagulum wird abfiltriert und drei Mal mit je 50 *cc* heissem, absolutem Alkohol extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden verdunstet. Dann trocknet man den Rückstand auf dem Wasserbad und nimmt mit einer kleinen Menge einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Äther auf. Die filtrierte Lösung wird behufs Verjagung des Äthers verdunstet, der Rückstand mit Kalium- oder Baryumhydroxyd verseift und die Lösung der Seife mit verdünnter Salpetersäure zersetzt. Man filtriert von den Fettsäuren ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 10 *cc* konzentrierter Salpetersäure auf und oxydiert auf dem Wasserbad unter allmählichem Zusatz von gepulvertem Kaliumpermanganat. Das ausgefallene Manganhydroxyd wird dann durch Zugabe weniger Tropfen einer 10 prozentigen Natriumnitritlösung in Lösung gebracht, die nitrosen Dämpfe werden weggekocht, und man schreitet schliesslich zur Phosphorsäurebestimmung durch Doppelfällung mit Ammoniummolybdat und Magnesiamixtur. Durch Multiplikation des gewogenen Magnesiumpyrophosphats mit dem Faktor 1,5495[2]) erhält man den Gehalt an Glyzerinphosphorsäure.

Bestimmung des Glyzerins in Rohglyzerinen. J. Lewkowitsch[3]) weist darauf hin, dass, während in früheren Jahren die Azetinmethode und die Bichromatmethode übereinstimmende Resultate bei der Analyse von Handelsglyzerin lieferten, heute in Folge der Verwendung geringerer Rohmaterialien in der Fettindustrie diese Übereinstimmung nicht mehr so allgemein aufzufinden ist. Die Bichromatmethode gibt bei Proben, die organische Verunreinigungen enthalten, bis zu mehreren Prozenten höhere Werte als die Azetinmethode. Wendet man an Stelle der ursprünglich vorgeschriebenen Vorreinigung mit Silberoxyd (beziehungsweise Silberkarbonat) und Bleiessig eine solche mit Kupfersulfat und Kalilauge an, so sind die Befunde bei der Bichromatmethode zwar etwas niediger, aber immer noch wesentlich zu hoch. Hauptsächlich sind es

---

[1]) Ann. de chim. anal. 7, 331; durch Analyst **27**, 325.

[2]) Obiger Faktor bezieht sich auf abgerundete Atomgewichte; den internationalen Werten würde der Faktor 1,5452 entsprechen. L. G.

[3]) The Analyst **28**, 104.

wohl niedrige Fettsäuren, die bei der Bichromatmethode der Oxydation mit anheimfallen.

Ist hiernach die Azetinmethode zur Zeit das gewiesene Verfahren zur Analyse der Rohglyzerine, so ist dieselbe andererseits ohne weiteres nur auf Proben anwendbar, die mehr als 60 % Glyzerin enthalten. Sie kann folglich zur Untersuchung von Unterlauge nicht direkt benutzt werden. Man muss von dieser vielmehr 1000 *cc* verwenden, sie reinigen und konzentrieren und so ein künstliches Rohglyzerin sich darstellen, das man nach der Azetinmethode analysieren kann. Der Verfasser zieht es jedoch vor, die ätherisch-alkoholische Lösung dieses Rohglyzerins auf dem Wasserbade einzudampfen, dann rasch auf 150° C. zu erhitzen, zu wiegen, einzuäschern und wieder zu wiegen. Die Differenz entspricht dem Glyzeringehalt.

Eine Analyse von beträchtliche Mengen Indigrot enthaltendem Indigo teilen W. M. Gardner und J. Denton[1]) mit.

Enthält der Indigo infolge Anwendung zu grossen Überschusses an Alkali bei der Extraktion grössere Mengen Indigrot, so lässt sich seine Untersuchung auf die gewöhnliche Weise mit Kaliumpermanganat nicht genau ausführen, da der Endpunkt der Titration nicht deutlich erkennbar ist. Als Extraktionsmittel empfehlen nun die Verfasser Azeton, in welchem Indigrot leicht löslich ist, und schlagen zur Untersuchung folgenden Weg ein: 0,2 *g* der fein gepulverten und getrockneten Indigoprobe werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben während einer halben Stunde mit 100 *cc* Azeton gekocht. Nach dem Erkalten gibt man nochmals 100 *cc* Azeton und 200 *cc* einer 10prozentigen Kochsalzlösung hinzu. Letztere schlägt die geringen, in Lösung befindlichen Mengen Indigotin, sowie die Verunreinigungen nieder. Nachdem man geschüttelt, lässt man etwas absitzen, filtriert durch ein Asbestfilter und bestimmt das Indigrot auf kolorimetrischem Wege. Die Vergleichslösung muss ebenfalls mit Azeton und Salzlösung hergestellt sein, da die Färbung mit reiner Azetonlösung anders erscheint.

Zur Bestimmung des Indigotins wird der Niederschlag auf dem Asbestfilter mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und samt Filter in einen Tiegel gebracht. Man behandelt mit konzentrierter Schwefelsäure, reinigt die Indigosulfosäure und titriert mit Kaliumpermanganat. Der Endpunkt ist scharf und deutlich zu erkennen.

---

[1]) Journ. Soc. Dyers and Colourists **17**, 170; durch Journ. of the soc. of chem. industry **20**, 939.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Eine mikrochemische Reaktion auf Atropin, welche sich auf die charakteristische Kristallform der Tropinjodhydrate gründet, teilt N. Schoorl[1]) mit. Um das Atropin in Tropin und Tropasäure zu spalten, erhitzt man die Base oder eines ihrer Salze vorsichtig auf dem Objektträger mit einem Tropfen Natronlauge (30 $^0/_0$); man mischt bei dieser Operation das geschmolzene Alkaloid mittels eines Platindrahtes gut mit der Lauge. Die beim weiteren Erhitzen entweichenden alkalischen Dämpfe verdichtet man auf einem darüber gehaltenen zweiten Objektträger am besten an verschiedenen Stellen desselben. Man setzt zu dem erhaltenen Sublimate nun einen Tropfen Salzsäure, verreibt mit einem Platindrahte, lässt eintrocknen, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und fügt etwas Jodkalium zu, worauf sich Tropinjodhydrat in charakteristischen Nadeln oder Rauten ausscheidet.

Hat man ein Gemisch von Atropin mit Strychnin oder Veratrin zu untersuchen, so treibt man die Tropinbase zuerst mit Wasserdampf über, bei einem Gemenge von Atropin und Koffeïn entfernt man das Koffeïn durch Sublimation, weil es mit Wasserdämpfen gleichfalls übergeht.

Über die Bestimmung des Akonitins in Akonitpräparaten berichtet H. Ecalle[2]). Der Verfasser hat versucht, die von Bertrand als Alkaloidreagens empfohlene Kieselwolframsäure zur Bestimmung des Akonitins zu benutzen.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermafsen: man befreit eine bekannte Menge der Akonittinktur oder eines weingeistigen Auszuges der Droge auf dem Wasserbade von Alkohol und fügt nach dem Erkalten 6—7 *cc* Salpetersäure (1:10) zu; diese Lösung bringt man in einen Scheidetrichter, setzt 3—4 *cc* Ammoniak und 100 *cc* Äther, vom spezifischen Gewichte 0,720, zu und schüttelt; diese Operation wird so oft wiederholt bis ein Tropfen der ätherischen Lösung nach dem Verdunsten des Äthers mit Meyer's Reagens keine Reaktion mehr liefert. Die

[1]) Neederl. Tijdschr. Pharm. Chem. Toxikol. **18**, 208; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 326.

[2]) Journ. d. Pharm. et de Chim. [6], **14**, 97; durch Chem. Centralblatt **72**, II, 712.

vereinigten Ätherauszüge schüttelt man mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, verjagt den Äther durch gelindes Erwärmen und fällt das Alkaloid mittels Kieselwolframsäure, die man in 5 prozentiger Lösung anwendet, in der Wärme. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden lang absitzen, filtriert, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, trocknet Filter und Niederschlag und glüht es mit dem Niederschlage in einem Porzellantiegel. Liegt ein Akonitextrakt zur Untersuchung vor, so verdünnt man dieses mit salpetersäurehaltigem Wasser und verfährt wie oben angegeben.

Wie die vom Verfasser angestellten Versuche ergeben haben, besitzt der mit Akonitin und Kieselwolframsäure gebildete Niederschlag die Zusammensetzung $12\,WoO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 3^1/_2$ Akonitin . $4\,H_2O$. Nimmt man das Molekulargewicht des Akonitins nach der Freund'schen Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$ zu 645 an so würde sich als Koëffizient 0,793 ergeben, mit welchem der beim Glühen des Kieselwolframsäureniederschlages erhaltene Glührückstand zu multiplizieren wäre, um das Akonitin zu berechnen.

Über die Identifizierung der Opiumalkaloide mittels Äthyl- und Methylaldehyds berichtet Denigès[1]).

Der Verfasser teilt zuerst die Resultate der Versuche mit, welche er bei Anwendung von Äthylaldehyd mit Opiumalkaloiden erhalten hat. Um das Reagens darzustellen, mischt man etwa 3 *cc* Schwefelsäure mit etwa 3 Tropfen einer alkoholischen Äthylaldehydlösung 1:5. Versetzt man diese Lösung mit 5 bis 10 *mg* eines Opiumalkaloides oder eines Salzes desselben, so treten folgende Farbenerscheinungen auf:

Morphin und Kodeïn: kanariengelb, in orangegelb übergehend.
Apomorphin: rein gelb, in rotorange übergehend.
Oxydimorphin: gelb, über grün in die Farbe abgestorbener Blätter übergehend.
Narkotin: violettrot, über karmin in blutrot übergehend.
Narzeïn: gelb, über rotbraun in orange übergehend.
Papaverin: violett, über karmin in bordeauxrot übergehend.
Thebaïn: dunkelorange.

Nach den Erfahrungen des Verfassers erhält man viel charakteristischere Farben, wenn man statt des Äthylaldehyds den Formaldehyd

[1]) Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1900; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel 5. 324.

anwendet. Um das Reagens darzustellen versetzt man 100 *cc* von oxydierenden Substanzen völlig freie Schwefelsäure tropfenweise mit 2 *cc* käuflichem Formol, welches 40 % Formaldehyd enthält. Zur Ausführung des Versuches bringt man in einem Reagensglase zu etwa 3 *cc* der erwähnten Mischung ein Partikelchen des zu untersuchenden Alkaloides und beobachtet zuerst in der Kälte, darauf bei 100°. Es treten folgende Färbungen auf:

Morphin: kalt, orange, über karminrot und violett in braun übergehend; bei 100°, blau, in schwaches grünlichbraun übergehend.

Kodeïn: kalt, karminrot, über violettblau in gelblichbraun, bei 100°, kaum merklich blau.

Apomorphin: kalt, blutrot, dann rotviolett, später sepiafarben, bläulich und langsam grünlich; bei 100°, die Färbungen folgen rasch auf einander, das Grün geht in gelbbraun über.

Oxydimorphin: kalt, rötlichgelb, in rotbräunlich spielend, in weniger als einer halben Stunde in blutrot übergehend; bei 100°, sofort blutrot, in karminrot spielend.

Narkotin: kalt, blauviolett, violett. dann allmählich sepiafarben (wie Weinhefe), gelbrötlich, tiefgelb, hellgelb und blutrot; bei 100°, sofort weinhefenartig, dann gelb und blutrot. Die Färbung geht in karmin über, wenn das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade stehen bleibt.

Narzeïn: kalt, gelb, dann rotbraun; bei 100°, dunkelrot in sepiafarben übergehend.

Thebaïn: kalt, rotorange; bei 100° sofort in rotbraun übergehend.

Papaverin: kalt, violett, über rotviolett in karmin übergehend, bei 100° sofort karminrot.

Nach ihrem Verhalten gegen reine Schwefelsäure kann man die Opiumalkaloide in zwei Gruppen teilen, nämlich in solche, die mit der reinen Säure für sich keine Farbenerscheinung geben, und in solche, die sich hiermit färben.

Schüttelt man in einem Reagensglase 2—3 *cc* Schwefelsäure mit etwa 0,01 *g* des Alkaloides, so beobachtet man folgendes:

1. Das Gemisch färbt sich deutlich:
   A. kanariengelb, in's Violette spielend; nach Zusatz eines Tropfens Formol im Wasserbade karminrot: Narkotin.
   B. goldgelb, orange; nach Zusatz von Formol rotbraun: Narzeïn.
   C. rotorange, mit Formol nicht deutlich verändert: Thebaïn.
   D. violett bis roth; mit Formol violett: Papaverin.
2. Das Gemisch bleibt farblos oder wird schwach gelbbräunlich. Man lässt 4 bis 5 Minuten stehen und gibt dann unter Umschütteln einen Tropfen Formol zu.
   A. schwefelgelb, langsam dunkler werdend: Morphin.
   B. gelb, schnell dunkler werdend: Kodeïn.
   C. rot, dann rotviolett, bläulich und sepia; beim Stehen im Wasserbade grün: Apomorphin.
   D. rot, im Wasserbade über blutrot in karmin übergehend: Oxydimorphin.

Über die Unterscheidung des reinen Chininsulfats vom gewöhnlichen Handelschininsulfat veröffentlicht E. Hirschsohn[1]) die Resultate einiger Versuche, mit der Aufforderung, dieselben zu prüfen und zu erweitern.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 0,2 *g* des entsprechenden Alkaloidsalzes mit 5 *cc* der Chloroform-Petroläthermischung übergossen, gut durchschüttelt und sofort abfiltriert wurden. Das vollkommen klare (bei Cinchonidinsulfat wird das Filtrat beim Stehen trübe) Filtrat wurde hierauf mit dem dreifachen Volumen Petroläther (vom spezifischen Gewicht 0,680) versetzt.

Wie aus der in nachstehender Tabelle zusammengestellten Versuchen hervorgeht, gibt ein mit 30 Volumprozenten Petroläther versetztes Chloroform mit reinem Chininsulfat einen Auszug, der auf Zusatz von Petroläther vollkommen klar bleibt, während alle übrigen Chinaalkaloidsulfate hierbei Trübungen und Niederschläge geben.

Versuche, die mit selbst angefertigten Mischungen des reinen Chininsulfats mit den anderen Sulfaten der Chinaalkaloide angestellt wurden, ergaben, dass noch 0,1 % der fremden Alkaloide mit einem aus 30 Volumen Petroläther und 70 Volumen Chloroform bestehenden Gemisch Auszüge gaben, die auf Zusatz des drei- bis vierfachen Volumens Petroläther Trübungen und Niederschläge entstehen liessen.

---

1) Pharm. Zeitschrft f. Russland **29**, 1.

	Chloroform versetzt mit Petroläther nach Volumen:					
	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
Chemisch reines Chininsulfat, drei Muster	schwache Opaleszenz	klar				
Cinchoninsulfat Fabrik A		Trübg. nach einigen Minuten Abscheid.	Trübung schwächer	deutliche Opaleszenz	klar	
Cinchoninsulfat Fabrik B		Trübung	Opaleszenz	klar		
Chinidinsulfat A		starke Trübung, Flocken	trübe	deutliche Opaleszenz	sehr schwache Opaleszenz	klar
Chinidinsulfat B		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso
Chinidinsulfat C		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso
Chinidinsulfat D		ebenso	ebenso	ebenso	klar	
Cinchonidinsulfat A		Niederschlag	Trübung	starke Opaleszenz	schwache Opaleszenz	klar
Cinchonidinsulfat B		Trübung u. Flocken	Trübung	schwache Opaleszenz	klar	
Cinchonidinsulfat C						
Cinchonidinsulfat D				ebenso		
Cinchonidinsulfat E						

Zur Wertbestimmung des Chininsulfats hat E. H. Gaue[1]) die Chromatprobe von De Vrij modifiziert.

Man löst 1 *g* Chininsulfat unter Erwärmen in 40 *cc* Wasser, fügt zu der warmen Alkaloidlösung 6 *cc* Kaliumchromatlösung[2]), wobei der

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **47**, 483.

[2]) Bereitet durch Lösen von 5 *g* Kaliumchromat in 95 *cc* Wasser.

grösste Teil des Chinins ausfällt und überlässt das Reaktionsgemisch während der Nacht bei etwa 15° C. der Ruhe, um die Fällung vollständig zu machen. Alsdann filtriert man durch Glaswolle und setzt dem Filtrate 9 bis 10 Tropfen Natronlauge[1]) zu. Die Flüssigkeit bleibt nach eintägigem Stehen vollkommen klar, wenn das Chininsulfat rein ist; bei Anwesenheit von Cinchonidinsulfat entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag von Cinchonidin, den man sammeln, auswaschen und wägen kann.

Über die Unterscheidung von Aloïnen hat Léger[2]) Versuche angestellt. Der Verfasser empfiehlt zur Unterscheidung verschiedener Aloïne folgende Reaktion, die selbst bei Anwendung von einigen Milligrammen Substanz noch sehr scharf wahrnehmbar sein soll.

Wenn man auf eine schwefelsaure Lösung von Aloïnen Dämpfe von rauchender Salpetersäure einwirken lässt, so entsteht oft eine grüne, gelegentlich auch eine blaue Färbung, während die äussere Zone violett erscheint. Nataloïn ist gegen diese Reaktion sehr empfindlich, Isobarbaloïn, ist weniger empfindlich, am unempfindlichsten ist Barbaloïn gegen diese Reaktion. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Reaktionsflüssigkeit des Nataloïns violett, die der beiden anderen blass kirschrot; übersättigt man nun mit Natronlauge, so liefert das Nataloïn eine blass schmutziggrüne, das Isobarbaloïn eine tief violettrote und das Barbaloïn eine tief karminrote Reaktionsflüssigkeit.

Über die Natur der Klunge'schen Aloë-Reaktionen und die Oxydations-Wirkungen der Kupfersalze bei Gegenwart von Cyanverbindungen berichtet K. Heuberger[3]) in einer kritischen Übersicht. Von den drei in der Literatur auch als Cupraloïn-Reaktionen bezeichnete Reaktionen Klunge's erinnern zwei in hohem Grade an das eigentümliche Verhalten, welches stark verdünnte Lösungen von Kupferoxydsalzen bei Gegenwart verschiedener Cyanverbindungen gegen gelöstes Guajakharz zeigen. Auf diese Verhältnisse hat früher schon Ed. Schaer[4]) in einer eingehenden Abhandlung hingewiesen; Klunge hat gleichfalls auf die Analogien zwischen seiner Aloë-Cyanreaktion und der Guajak-Kupferreaktion aufmerksam gemacht. Die Guajak-Kupferreaktionen lassen sich durch sehr verschiedene Cyanverbindungen, besonders aber

[1]) 5 *g* reines Ätznatron in 95 *cc* Wasser gelöst.

[2]) Pharm. Centralhalle **38**, 829.

[3]) Daselbst **41**, 216.

[4]) Archiv d. Pharmacie **238**, 42.

durch solche des Kupfers hervorrufen. Ebenso wie die Färbung der Guajakharzlösung auf Oxydationserscheinungen beruht, spielen diese auch bei der Klunge'schen Aloëreaktion eine Rolle, indem sich gefärbte Oxydationsprodukte des Aloïns bilden. Versuche haben ergeben, dass dieselben löslichen Cyanide, welche bei der Guajak-Kupferreaktion die gleiche Blaufärbung bewirken, auch in kupferhaltigen Aloïnlösungen die charakteristische amethystfarbene bis kirschrote Reaktion hervorrufen. Während nun gelöstes Guajakharz durch Kupfersulfatlösungen direkt gebläut wird, bringt dieses Reagens auch in relativ konzentrierten Aloë- oder Aloïnlösungen nicht die amethystfarbene Reaktion hervor, sondern es tritt eine strohgelbe Färbung auf. Dass der bei der Klunge'schen Aloïnreaktion entstehende gefärbte Körper ein Oxydationsprodukt des Aloïns darstellt, geht daraus hervor, dass sich dieselben Farbenerscheinungen auch durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von sauerstoffübertragenden Substanzen hervorrufen lassen; bei Anwendung von alkoholischen Aloïnlösungen kann das Aloïn auch durch Bleiperoxyd direkt oxydiert werden.

Für das Einstellen der volumetrischen Lösungen des D. A. B. hat J. Knobloch[1]) als Grundlage das Kaliumbichromat empfohlen, auf das Kalilauge alkalimetrisch und auf diese Salzsäure azidimetrisch eingestellt werden kann. Aus Jodkalium macht es Jod frei, so dass man darauf Thiosulfat und Jodlösung stellen kann, desgleichen kann man Permanganat zum Freimachen von Jod benutzen und mit der wie oben gestellten Thiosulfatlösung titrieren. Schliesslich kann man in einer Jodkaliumlösung das Jod einerseits mit Silbernitrat titrieren, andererseits durch Zusatz von Kaliumpermanganat und Eisenoxydulsulfat in Gegenwart von Schwefelsäure Jod frei machen und mit der wie oben eingestellten Thiosulfatlösung titrieren. Hieraus ergibt sich, wie die Silberlösung zu verdünnen ist. Jungclaussen[2]) hat hiergegen das Bedenken erhoben, dass das entstandene Ferrisulfat bei längerem Stehen in der Wärme wieder Jod frei macht. Nach den Beobachtungen von Knobloch[3]) erhält man aber befriedigende Resultate, wenn man ziemlich kalt (bei etwa 15°) und möglichst schnell titriert. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, schlägt Knobloch weiterhin vor, an Stelle von Ferrosulfat Eisenfluorür (FeF_2) anzuwenden.

[1]) Pharm. Zeitung **41**, 729; durch Chem. Centralblatt **67**, II, 1131.
[2]) Pharm. Zeitung **41**, 754; durch Chem. Centralblatt **68**, I, 75.
[3]) Pharm. Zeitung **41**, 795; durch Chem. Centralblatt **68**, I, 125.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Analyse von Organen. C. Lehmann[1]) und W. Völtz[2]) haben eine neue Methode der Fettbestimmung ausgearbeitet, bei der der Hauptwert auf gute Zerkleinerung des Materials durch Anwendung von Kugelmühlen gelegt wird. Als Extraktionsmittel dient nur Äther, der öfters (2—4 mal) erneuert wird. Dadurch wird erreicht, dass nur das echte präformierte Fett extrahiert wird, und nicht erst fettartige Körper abgespalten werden. Ein auch zur Ausführung von Massenanalysen geeigneter Apparat ist von R. Muencke-Berlin zu beziehen. Auch M. Kumagawa und K. Suto[3]) haben einen ingeniösen und handlichen Apparat zur Fettbestimmung nach Pflüger-Dormeyer konstruiert.

Die Bestimmung der Eiweissstoffe und Albumosen nimmt N. Nedokutschajew[4]) in der Art vor, dass ihre wässerige Lösung unter $1^1/_2$ Atmosphären Druck (auf 112° C.) erhitzt wird, wobei die Eiweissstoffe vollständig gerinnen. Die Fällung der Albumosen gelingt besser und vollständiger als mit Kupferhydroxyd durch Sättigung mit Zinksulfat.

Die Bestimmung der Purinstoffe in tierischen Organen bietet insofern besondere Schwierigkeiten, als bei ihrer Fällung leicht Albumosen mit eingeschlossen werden. Es ist daher als ein besonderes Verdienst von R. Burian und J. Walker Hall[5]) anzusehen, dass sie mittels der Methode des korrigierten Wertes ein einwandfreies Verfahren ausgearbeitet haben. Zunächst wird der Organauszug hergestellt indem der Organbrei mit der zehnfachen Menge 0,5—1 prozentiger Schwefelsäure 12 Stunden lang gekocht, dann filtriert und noch dreimal ausgekocht wird. Die vereinigten Filtrate werden mit gepulvertem Barythydrat übersättigt, dann wird filtriert, der Niederschlag mit Wasser von 60° ausgewaschen, in das Filtrat Kohlensäure bis zum Eintritt

---

1) Pflüger's Archiv **97**, 419.
2) Ebenda **97**, 606.
3) Hofmeister's Beiträge **4**, 195.
4) Landwirtschaftliche Versuchsstationen **58**, 275—280.
5) Zeitschrift f. physiol. Chemie **38**, 336.

neutraler oder schwach saurer Reaktion eingeleitet, neuerdings filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird bei stark essigsaurer Reaktion für je 100 *g* Organbrei auf 100 *cc* eingedampft, mit einigen Kubikzentimetern einer Mischung von 33 prozentiger Natronlauge und halb gesättigter Sodalösung alkalisch gemacht (von etwa ausfallendem $BaCO_3$ wird abfiltriert) und dann mit Salzsäure und Ammoniak übersättigt. Diese Flüssigkeit, von der 200 *cc* etwa 100 *g* Organbrei entsprechen, dient zunächst zur Hauptfällung, indem 30—50 *cc* ammoniakalischer Chlorsilberlösung zugesetzt werden, der Niederschlag einmal mit Ammoniak und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen wird und nunmehr im Niederschlag (eventuell nach Vertreibung anhaftender Spuren von Ammoniak durch Kochen mit Magnesia) der Gesamtstickstoff bestimmt wird. Sollte ein Teil der Purinbasen in Lösung geblieben sein, so dient zu ihrer Bestimmung die Korrekturfällung, indem das Filtrat der Hauptfällung mit Essigsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft, das ausgeschiedene Schwefelsilber abfiltriert und mehrfach mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Nun wird neuerdings mit Bleiessig (bis zur alkalischen Reaktion, auf 100 *g* Organbrei höchstens 200 *cc*) gefällt, das Filtrat des gründlichst mit Wasser ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff entbleit, dann auf 30—40 *cc* eingeengt und mit Ammoniak und Silberlösung gefällt, wobei Silber-Überschuss und eine hohe Ammoniakkonzentration ratsam sind. Kontrollbestimmungen mit Zufügung bekannter Purinmengen ergaben die Brauchbarkeit des Verfahrens; nur wenn viel Albumosen oder reduzierende Substanzen neben wenig Purinbasen vorhanden sind, empfiehlt es sich zunächst die Basen als Kupferoxydulverbindungen abzuscheiden. Phosphorwolframsäure fällt die Purinbasen in schwefelsaurer Lösung nicht vollständig, von ihnen bleiben 3,5—5,5 % in Lösung.

A. Zaitschek[1]) weist nach, dass beim Trocknen der Fäzes ein nicht unerheblicher Stickstoffverlust stattfindet, so dass die Bestimmung immer in mehreren Proben der frischen Fäzes auszuführen ist.

G. H. A. Clowes[2]) hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Phosphaten im Mageninhalt ausgearbeitet, das darauf beruht, dass die Bildung von NaH_2PO_4 durch den Farben-

---

1) Pflüger's Archiv **98**, 595.

2) American Journal of Pharm. **75**, 325.

umschlag des Alizarins, die von Na_2HPO_4 durch den des Phenolphtaleïns sichtbar gemacht wird, während der Übergang in Na_3PO_4 erzielt wird, wenn die Lösung mit einem Überschuss von $^n/_{10}$ NaOH und Baryumchlorid gekocht und der Überschuss an Lauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn zurücktitriert wird.

Für den Nachweis von Blut bei Anwesenheit anderer anorganischer und organischer Substanzen in klinischen und gerichtlichen Fällen hat O. Rossel[1]) neuerdings die Guajak-Terpentin-, respektive Aloïnprobe als spezifisch-charakteristisch erwiesen. Die Guajaktinktur ist frisch zu bereiten und das Material aus der Mitte des Guajakharzklumpens zu entnehmen. Blutflecke werden mit Essigsäure und ätherischer (70—80 prozentiger) Chloralhydratlösung aufgeschlossen. Nach Zufügen von Wasser, Abdestillieren des Äthers, Neutralisieren mit Natronlauge, neuerlichem Erwärmen zur Entfernung gebildeten Chloroforms, wird der ausfallende Blutfarbstoff gesammelt, ausgewaschen, in essigsäurehaltigem Äther gelöst und mit Guajak, respektive Aloïn die Reaktion angestellt. Kot wird getrocknet, gepulvert, gesiebt, mit Äther vom Fett befreit, in der Kälte 10 Minuten mit Eisessig digeriert, dann mit ätherischer Chlorallösung geschüttelt und wie oben weiter behandelt. Löst man das gesammelte Hämatin in essigsäurehaltigem Äther, lässt einen Tropfen davon auf dem Deckglas verdunsten, so erhält man die charakteristischen Nencki'schen Häminkristalle.

Zum Nachweis des Phosphors in Phosphorölen für klinische Zwecke benutzt W. Straub[2]) die bei der Überschichtung mit Kupfersulfat auftretende Bildung schwarzen Kupferphosphürs und die durch Sauerstoffübertragung bewirkte Bildung von Phosphorsäure. In einem weiten Reagensglas werden 5 *cc* einer 5 prozentigen Lösung kristallinischen Kupfersulfats mit 1 *cc* des Phosphoröles geschüttelt, die Emulsion färbt sich je nach der Menge des Phosphors sofort oder in kürzerer Zeit hellbraun bis pechschwarz; Grenze der Empfindlichkeit 0,0025 $^0/_0$ P. Unterhalb dieser Grenze lässt sich der Phosphor noch, wenn man mehr Phosphoröl verwendet, durch die Phosphorsäure der wässerigen Lösung nachweisen. Durch anhaltendes Schütteln[3]) lässt sich sogar aller Phosphor in die Säure überführen und so quantitativ bestimmen.

---

1) Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 505.
2) Münchener mediz. Wochenschrift **50**, 1145.
3) Arch. d. Pharm, **241**, 335.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Thioessigsäure als Ersatz für Schwefelwasserstoff [1]), namentlich für gerichtliche Untersuchungen, empfiehlt A. J. Freser [2]) hauptsächlich deshalb, weil diese viel leichter frei von Arsen sowohl im Handel zu erhalten als auch selbst, durch Destillation bei 92—98°, darzustellen ist als letzterer.

Abgesehen davon wirkt das thioessigsaure Ammon, das sich durch einfaches Sättigen der Säure mit Ammon sofort bereiten lässt, wesentlich schneller als Schwefelwasserstoff.

So werden Arsenverbindungen, die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff erst nach 24—48 Stunden vollständig ausfallen, durch thioessigsaures Ammon sofort gefällt.

Gegen die Anwendung des Guajakharzes zum Nachweis von Blut sind schon von den verschiedensten Seiten Bedenken erhoben worden oder wenigstens wurde dieselbe an gewisse Bedingungen geknüpft. [3]) Nun hat auch D. Vitali [4]) diesen Gegenstand einer erneuten Untersuchung unterworfen. Er hat gefunden, dass man die Guajakreaktion mit einer ganzen Menge sowohl anorganischer als auch organischer und tierischer Substanzen erhält, trotzdem diese keine Spur von Blutkörperchen enthalten. In den tierischen Substanzen muss, wie Vitali meint, eine Oxydase vorhanden sei. die auf Guajaktinktur ebenso wirkt wie das Hämoglobin.

Er hat aber doch einen Unterschied in der Reaktion zwischen Guajakharz und Blutkörperchen einerseits und Eiter und ähnlichen Sekreten andererseits konstatiert, durch welchen wenigstens eine daher stammende Verwechselung vermieden werden kann. Letztere Körper färben nämlich die Guajaktinktur ohne irgend welchen weiteren Zusatz blau, während man die Färbung bei Anwesenheit von Blut nur dann erhält, wenn Terpentinöl zugegen ist. Man muss sich also, um jeden

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 456; **36**, 688; **39**, 653.

2) Dissert. St. Petersburg 1902; durch Chemiker-Zeitung **26**, R. 154.

3) Vergl. Ed. Schaer, diese Zeitschrift **34**, 130; **39**, 134; **42**, 7; Pierre Breteau, diese Zeitschrift **39**, 136.

4) Giorn. di Farmac. di Trieste **7**, 193 (1902); durch Chemiker-Zeitung **26**, R. 252.

Irrtum auszuschliessen, durch vorherigen Zusatz von Guajaktinktur zu der zu untersuchenden Substanz überzeugen, ob nicht ein anderer oxydierender Körper in derselben enthalten ist.

Vitali schlägt folgende Arbeitsweise vor: Ein Teil der verdächtigen Flecken, die, wenn möglich, abgekratzt oder auch ausgeschnitten sind, werden mit etwas alkoholischer Guajaktinktur auf etwa 40—50° erwärmt. Bei eintretender Bläuung sind andere oxydierende Substanzen zugegen und die Guajakprobe ist zum Nachweis von Blut zu verwerfen. Tritt keine Bläuung ein, so gibt man etwas Terpentinöl hinzu. Eine jetzt auftretende Blaufärbung des Gemisches lässt unzweifelhaft die Anwesenheit von Blutkörperchen erkennen. Allerdings muss vorher konstatiert werden, ob nicht etwa Eisenoxydulsulfat vorhanden ist, denn dieses wirkt auf das Guajakreagens ebenso wie Hämoglobin.

Die Vorteile der Guajakreaktion auf Blut bestehen, wie Vitali zum Schluss seiner Abhandlung bemerkt, hauptsächlich darin, dass durch diese in Fällen, in denen sich Häminkristalle nicht darstellen lassen, wie bei auf 165° erhitztem oder in Fäulnis übergegangenem Blut, auch geringe Spuren immer noch mit Erfolg nachgewiesen werden können.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Zirkons. Die bisher über das Atomgewicht des Zirkons ausgeführten Arbeiten haben nicht sehr übereinstimmende Resultate ergeben, und deshalb ist F. P. Venable[1]) von Neuem an diese Aufgabe herangetreten.

Er stellte sich zunächst reines Zirkoniumchlorid her. Betreffs der Einzelheiten der Bereitungsweise verweise ich auf das Original. Das Zirkoniumchlorid wurde in einem Strom von Salzsäuregas 50—100 Stunden bei etwa 110° getrocknet. Dabei zeigte sich, dass bei langsamem Durchleiten des Gasstromes, sobald nur die Temperatur etwas stieg, eine Zersetzung des Chlorids eintrat, wahrscheinlich deshalb, weil dann das Gas

1) The Journal of the American chemical Society **20**, 119.

nicht den ganzen Raum des Kölbchens, in dem sich das Präparat befand, ausfüllte.

Die Ergebnisse der Wägung des so getrockneten Zirkoniumchlorids waren nicht zufriedenstellend. Venable versuchte daher das zum Trocknen benutzte Salzsäuregas durch einen Luftstrom zu ersetzen und erhielt dabei bessere Resultate.

Darauf wurde das Zirkoniumchlorid in wenig Wasser gelöst, die Lösung in einem Platintiegel zur Trockene verdampft, der Rückstand zur Vertreibung des Chlors erst auf einem Sandbade erhitzt und dann auf einem Bunsenbrenner geglüht, und zwar zuletzt mit aufgesetztem Deckel. Etwa noch vorhandene Spuren Chlor wurden auf dem Gebläse entfernt. Es stellte sich heraus, dass während dieser ganzen Operation der Platintiegel etwas angegriffen wurde. Das Glühen wurde in grösseren Zwischenräumen fortgesetzt, bis schliesslich die Wägungen so konstant waren, dass sie nicht mehr als um 0,00005 *g* differierten. Das so erhaltene Zirkoniumoxyd wurde auf Chlor geprüft und es konnte keine Spur davon nachgewiesen werden. Auch die Behandlung mit Flusssäure ergab so minimale Gewichtsverluste, dass entweder gar keine oder nur ganz zu vernachlässigende Spuren von Kieselsäure zugegen sein konnten.

Nachdem Venable noch näher auf die etwaigen Fehlerquellen eingeht, die sich bei seinen Arbeiten einschleichen konnten und von denen eine oben erwähnt ist, nämlich dass der Platintiegel beim Glühen des Zirkoniumchlorids etwas angegriffen wird, gibt er zum Schluss als Resultat seiner Arbeit für das Atomgewicht des Zirkoniums folgende Zahlen:

Höchste gefundene Zahl	91,12
Mittlere Zahl	90,78
Niedrigste Zahl	90,61.

Da die Übereinstimmung dieser Zahlen unter sich und auch mit den von anderen Forschern angegebenen [Clarke[1]) 90,40; Bailey[2]) 90,65) keine gute ist, will er die Untersuchungen über diesen Gegenstand fortsetzen.

1) Vergl. diese Zeitschrift **88**, 330.

2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 743.

Über die Bestimmung von Fluor in Wein und Bier.[1])

Von

F. P. Treadwell und **A. A. Koch.**

Seit einer Reihe von Jahren wird das Fluornatrium, das im Handel als »Remarcol« vorkommt, häufig zur Konservierung von Nahrungs- und Genussmitteln, namentlich von Wein und Bier, verwendet, und zwar hauptsächlich zur Konservierung von französischen, spanischen und griechischen Süssweinen. Die Vergiftungserscheinungen, die man nach dem Genuss von mit Remarcol versetzten Weinen oft beobachtet hat, schrieb man der giftigen Wirkung des Fluornatriums zu, und diese Annahme scheint durch die Arbeiten von Tappeiner[2]), H. Schulz[3]), Tappeiner und Brandl[4]) und Pisotti[5]) eine Bestätigung gefunden zu haben. Diese Forscher konnten bei ihren an Tieren vorgenommenen Versuchen unzweideutig Vergiftungserscheinungen konstatieren.

Zu ganz anderen Resultaten kommt T. Grosseron[6]). Am Schlusse einer längeren Arbeit, betitelt: »Le Fluorure de Sodium appliqué à la conservation des denrées alimentaires«, sagt er Seite 87: »On peut conclure de ce qui précède, en toute vérité que, pour tout résumer d'un mot, le fluorure de sodium est un auxiliaire indispensable au commerce et dont on ne saurait proscrire l'usage sans causer à l'industrie française un dommage aussi considerable qu'injustifié.«

Als hier in der Schweiz, infolge des Genusses von Fluornatrium enthaltenden Weinen, Krankheitserscheinungen[7]) beobachtet wurden,

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissertation von Herrn A. A. Koch, Basel, 1904.
[2]) Archiv f. experiment. Pathologie, Bd. 25 u. 27.
[3]) Archiv f. experiment. Pathologie, Bd. 25.
[4]) Münchener medic. Wochenschrift 1892.
[5]) Virchow's Jahresbericht 1893.
[6]) Journ. de Hygiène, Oct. 25, 1903.
[7]) Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. Schaffer, Bern.

schritt man nicht bloss zur qualitativen Prüfung von Wein und Bier auf Fluor, sondern auch zur quantitativen Bestimmung dieses Elementes.

Es wurde auf Anregung des Herrn Kantonschemikers, Professor Dr. Schaffer, in Bern vom »Verein Schweizerischer analytischer Chemiker« eine Kommission, bestehend aus Professor Schaffer-Bern, Dr. Holzmann-Zürich, Kantonschemiker Conne-Neuenburg und Professor Dr. Treadwell-Zürich ernannt, welche die zuverlässigsten Methoden zur Bestimmung des Fluors in Wein und Bier aufsuchen sollte.

Die Ausarbeitung der Methoden wurde uns übertragen. Zur Bestimmung des Fluors kann man zwei prinzipiell verschiedene Wege einschlagen:

A. Das Fluor wird aus der Verbindung als Fluorcalcium abgeschieden und gewogen.

B. Das Fluor wird als Fluorsilizium aus der Verbindung abgeschieden und nach einer der folgenden Methoden bestimmt:

a) nach Wöhler[1]) aus dem Gewichtsverlust;

b) nach Fresenius[2]) durch Auffangen und Wägen des SiF_4;

c) durch Überführung des Fluorsiliziums in K_2SiF_6 und Wägen dieses Salzes[3]);

d) auf volumetrischem Wege nach Penfield[4]) und endlich

e) auf gasvolumetrischem Wege nach W. Hempel[5]).

Wir haben die Bestimmung des Fluors nach diesen beiden Prinzipien durchgeführt und teilen in folgendem die gewonnenen Resultate mit.

A. Die Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium.

Da wir uns dieser Methode zur Abscheidung und womöglich Bestimmung des Fluors in Wein und Bier bedienen wollten, so war es notwendig, die Methode mit bekannten Fluormengen unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei Wein und Bier vorkommen, einer genauen Prüfung zu unterziehen, namentlich bei Gegenwart von Phosphorsäure, Weinsäure, Schwefelsäure und Zucker.

---

1) Poggendorff's Annalen **48**, 87 (1839).

2) Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II, S. 431; diese Zeitschrift **5**, 190 (1866).

3) Comptes rendus **114**, 750.

4) Chem. News **39**, 179; vergl. diese Zeitschrift **21**, 120.

5) Gasanalytische Methoden, S. 342 (1900).

Schon in Betreff der Löslichkeit des Calciumfluorides existieren wenig übereinstimmende Angaben. So schreibt Brand[1]) in seiner Methode zur qualitativen Prüfung des Bieres auf Fluor ausdrücklich vor, dass man in dem durch Ammonkarbonat alkalisch gemachten Bier den durch Calciumchlorid erzeugten Niederschlag möglichst wenig, also lange nicht vollständig, auswaschen soll. Brand erwähnt ferner, dass man im Filtrat des nicht gewaschenen Calciumfluorides stets bei einer zweiten Fällung Fluor nachweisen könne In allen Lehrbüchern der analytischen Chemie aber wird ein vollständiges Auswaschen des Calciumfluorides mit heissem Wasser vorgeschrieben. Wenn also die Löslichkeit des Calciumfluorides so gross ist, wie man sie aus der Angabe Brand's schliessen sollte, so dürften Fluorbestimmungen nach dieser Methode nicht besonders befriedigend ausfallen, und dies scheint eine Bestätigung in einer älteren Angabe aus dem Jahre 1850 zu finden, nach welcher Wilson[2]) konstatierte, dass 100 Teile Wasser von 15,6 ° C. 0,37 *g* Calciumfluorid lösen.

Fresenius sagt: »In Wasser ist es nicht völlig unlöslich«, während H. Rose angibt, dass das Calciumfluorid in Wasser wenig löslich sei, löslicher aber bei Gegenwart von Ammoniak und Ammonsalzen.

Angesichts dieser verschiedenartigen Angaben fanden wir es für angebracht, hierüber einige orientierende Versuche anzustellen, namentlich über die Löslichkeit des Calciumfluorides in Wasser und verdünnter Essigsäure.

Löslichkeit des Fluorcalciums in heissem Wasser.

Eine gewogene Menge Fluorcalcium, welche durch Fällung des unten beschriebenen, fast reinen Natriumfluorides mit Calciumchlorid bereitet wurde, brachten wir in eine Platinflasche mit genau 100 *cc* destillierten Wassers und erhitzten sechs Stunden lang, unter häufigem Schütteln, im Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler von Platin. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde diese filtriert und der Rückstand dreimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Lösung wurde in einer tarierten Platinschale zur Trockne verdampft, bei 120 ° C. getrocknet, gewogen, hierauf mit konzentrierter Schwefel-

[1]) Zeitschrift f. d. gesamte Brauwesen **17**, 317.

[2]) Ch. G. (1850), S. 366.

säure abgeraucht, das zurückbleibende Calciumsulfat gewogen und aus dem Gewicht des letzteren das Calciumfluorid berechnet. Diese Zahl war in zwei Versuchen kleiner als der bei 120° getrocknete und gewogene Eindampfrückstand, wahrscheinlich weil ein wenig organische Substanz aus dem Gummischlauch, der dazu diente den Platinrückflusskühler mit der Platinflasche zu verbinden, in die Flüssigkeit gelangt war. Die benetzte Schwarzgummifläche war jedoch sehr klein, da das Platinrohr des Kühlers direkt auf dem Flaschenhals sass.

Wir fanden in zwei Versuchen:

	Angewandtes CaF_2 *g*	Gelöste Substanz bei 120° C. getrocknet *g*	Gefundenes $CaSO_4$ *g*	Gelöstes CaF_2 *g*
1.	5,6768	0,0017	0,0019	0,0011
2.	5,4710	0,0029	0,0036	0,0021
			Mittel	**0,0016**

100 *cc* Wassser lösen bei Wasserbadtemperatur bei sechsstündiger Digestion 0,0016 *g* CaF_2.

Dass die beiden Resultate so sehr von einander differieren, rührt jedenfalls daher, dass Probe 2 weit häufiger als Probe 1 geschüttelt wurde, aber gerade der Umstand, dass die Löslichkeit so enorm von dem innigen Mischen von Niederschlag und Lösungsmittel und von der Zeitdauer abhängig ist, spricht zu Gunsten der Abscheidung des Fluors als Calciumfluorid, denn dort stehen Flüssigkeit und Niederschlag nur wenige Minuten mit einander in Berührung, und das Auswaschen des Niederschlages erfordert selten mehr als 50 *cc* Wasser. Freilich kann man einwenden, dass diese Versuche mit geglühtem Calciumfluorid ausgeführt sind, während bei der Fällung es sich um gallertartiges Calciumfluorid handelt, dessen Löslichkeit vielleicht eine ganz andere ist. Allein, wie spätere Versuche zeigten, kann dieses gallertartige Calciumfluorid nicht besonders löslich sein, namentlich dann nicht, wenn das Wasser einen Überschuss an Calciumchlorid gelöst enthält.

Da bei der Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid letzteres stets in Gemeinschaft von Calciumkarbonat gefällt wird, welches nach dem Glühen vom Calciumfluorid durch Extraktion mit Essigsäure getrennt wird, so war es auch von Interesse, einen etwa hierbei auftretenden Fehler kennen zu lernen.

Es wurde daher auch die

Löslichkeit des Fluorcalciums in verdünnter Essigsäure

bestimmt.

Zu diesem Zweck verfuhren wir genau so, wie oben beschrieben, nur verwendeten wir statt Wasser 100 *cc* $^3/_2$ N.-Essigsäure.

Bei Versuch 3 wurde die essigsaure Lösung nach dem Erkalten filtriert und der Niederschlag 8 Mal mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Bei Versuch 4 wurde die essigsaure Lösung durch ein trockenes Filter filtriert und in 75 *cc* des Filtrates das gelöste CaF_2 bestimmt.

	Angewandtes CaF_2 *g*	Gelöste Substanz bei 120° C. getrocknet *g*	Gefundenes $CaSO_4$ *g*	Entsprechend CaF_2 *g*
3.	5,4860	0,0147	0,0191	0,0109
4.	5,2612	0,0156	0,0197	0,0113
			Mittel	0,0111

100 *cc* $^3/_2$ N. - Essigsäure lösen bei Wasserbadtemperatur 0,0111 *g* Fluorcalcium.

Beim Glühen der bei 120° getrockneten Substanz färbte sich die Masse schwarz, wurde dann weiss und reagierte, nach dem Anfeuchten mit destilliertem Wasser, alkalisch, beweisend, dass Calciumfluorid zum kleinen Teil in Calciumazetat verwandelt worden war.

Da aber bei einer Fluorbestimmung die Behandlung des kalkhaltigen Niederschlags selten mit mehr als 5 *cc* $^3/_2$-normaler Essigsäure vorgenommen wird, so ergibt sich, dass der hierdurch bewirkte Fehler vernachlässigt werden kann, so lange es sich um grössere Fluormengen handelt.

In alkoholhaltiger Essigsäure ist das Calciumfluorid praktisch unlöslich: 0,2452 *g* Calciumfluorid gaben nach 6-stündiger Digestion mit 5 *cc* $^3/_2$ N.-Essigsäure und 5 *cc* 95-prozentigem Alkohol nur $^4/_{10}$ *mg* CaF_2 an diese ab.

Bevor wir die Fluorbestimmungen ausführten, orientierten wir uns noch durch eigene Versuche über das

Verhalten des Fluorcalciums beim Erhitzen.

W. Hempel[1]) hat bereits Versuche in dieser Richtung angestellt. Er konstatierte, dass 1,495 *g* Calciumfluorid nach 15 Minuten langem

[1]) Gasanalytische Methoden (1900), S. 346.

Glühen bei 1000° C. 0,019 *g* an Gewicht verloren, dass aber bei »Rotgluth« der Gewichtsverlust nur 0,0005 *g* betrug.

Wir wiederholten den Versuch und fanden nach 40 Minuten langem Erhitzen von 0,1289 *g* Calciumfluorid, die sich in einem Platintiegel von zirka 28 *g* Gewicht befanden, mit der mittleren Flamme eines guten Bunsenbrenners gar keine Gewichtsabnahme, dagegen konnten beim Erhitzen über der Flamme eines nicht ganz aufgedrehten Teclubrenners folgende Gewichtsverluste konstatiert werden:

		Verlust
nach 10 Minuten betrug das Gewicht	0,1287 *g*	0,0002 *g*
« 20 « « « «	0,1283 «	0,0006 «
« 30 « « « «	0,1280 «	0,0009 «

und beim Erhitzen vor dem Gebläse betrug das Gewicht:

nach 10 Minuten	0,1277 *g*	0,0012 *g*
„ 20 «	0,1265 «	0,0024 «

Da wir bei den später zu beschreibenden Versuchen das Fluorcalcium nie höher erhitzten, als dies mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner möglich war, so konnten wir überzeugt sein, keinen Fehler durch Verflüchtigung von Calciumfluorid verursacht zu haben.

Nachdem wir nun im Klaren waren über die Löslichkeit und Flüchtigkeit des Calciumfluorides, konnten wir zur Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid übergehen.

Als Ausgangsmaterial zu allen folgenden Bestimmungen diente Fluornatrium [1]), welches wie folgt auf Reinheit geprüft wurde:

a) 0,5053 *g* des Salzes wurden in einem Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig abgeraucht und der Rückstand unter Zusatz von Ammonkarbonat bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht; es hinterblieben 0,8329 *g* Rückstand, entsprechend **164,83** %.

Wäre das Salz chemisch rein gewesen, so hätte man 168,82 % Natriumsulfat erhalten sollen.

Das uns zur Verfügung stehende Salz war also nicht rein; es enthielt auch Wasser, geringe Mengen Fluorsilizium und Fluoraluminium.

b) Nach Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und nachherigem Glühen unter Zusatz von Ammonkarbonat musste der

[1]) Von Dr. Bender & Hobein in Zürich bezogen.

Rückstand aus Natriumsulfat + Aluminiumoxyd bestehen. In der Tat blieb ein wenig Substanz beim Behandeln des obigen Rückstandes (0,8329 *g*) mit Wasser ungelöst. Dieser geringe Rückstand wurde nach Zusatz von wenig Ammoniak abfiltriert und gewogen; er betrug

$$0{,}0008\,g\ Al_2O_3 = 0{,}12\ \%\ Al_2O_3,$$
$$\text{entsprechend}\ 0{,}0013\,g\ AlF_3$$
$$= \mathbf{0{,}25\ \%\ AlF_3}$$

c) Zur Bestimmung des Siliziumfluorides wurden 4,9999 *g* Fluornatrium in Wasser gelöst und mit zirka 5 *g* Ammonkarbonat versetzt, schwach erwärmt, 12 Stunden stehen gelassen und der sehr geringe Niederschlag abfiltriert und gewogen. Die noch in der Lösung befindliche Kieselsäure wurde nach der Methode von Berzelius mittels ammoniakalischer Zinkoxydlösung als Zinksilikat abgeschieden, abfiltriert und aus dem Niederschlage durch Verdampfen mit Salzsäure wie gewöhnlich die Kieselsäure abgeschieden und bestimmt. Wir fanden so in Summa:

$$0{,}0045\,g\ SiO_2 = 0{,}0028\,g\ SiF_4 = \mathbf{0{,}16}\ \%\ SiF_4.$$

d) Berechnung des Fluornatriums: Zieht man von dem unter a erhaltenen Rückstand, bestehend aus:

$$Na_2SO_4 + Al_2O_3 = 164{,}83\ \%$$
$$\text{das}\ Al_2O_3\ \text{ab} = 0{,}12\ \%$$
$$\text{so bleiben} = 164{,}71\ \%\ Na_2SO_4$$
$$\text{entsprechend} = \mathbf{97{,}44}\ \%\ NaF.$$

Das zu unseren Versuchen verwendete Fluornatrium besteht also aus:

$$NaF = 97{,}44\ \%$$
$$AlF_3 = 0{,}25\ \%$$
$$SiF_4 = 0{,}16\ \%$$
$$H_2O = 2{,}15\ \%\ \text{(aus der Differenz)}^{1)}$$
$$100{,}00$$

Bei der Fällung dieses Salzes mittels Calciumchlorids in Gegenwart von Natrium- oder Ammoniumkarbonat, wird sämtliches Fluor als Calciumfluorid gefällt;[2]) es würden daher 100 *g* des Salzes geben:

[1]) Ein direkter Versuch gab 2,24 % Wasser.

[2]) Würde man das Natriumsalz direkt in Wasser lösen und dann mit Na_2CO_3 und $CaCl_2$ fällen, so würde der Niederschlag ausser CaF_2 noch Al_2O_3 und SiO_2 enthalten; bei unseren Versuchen war das nicht der Fall, denn wir lösten eine grössere Menge des Salzes in Wasser, setzten von vorn herein etwas Na_2CO_3 hinzu, verdünnten bis zur Marke, mischten und liessen mehrere Tage stehen, wobei sich ein geringer Niederschlag von $Al(OH)_3$ und H_2SiO_3 abschied, der durch Abgiessen der Lösung von diesem getrennt wurde.

$$
\begin{aligned}
NaF &= 97{,}44\,\% = 90{,}36\ CaF_2\\
AlF_3 &= \ \ 0{,}25\,\% = \ \ 0{,}35\ \ \text{«}\\
SiF_4 &= \ \ 0{,}16\,\% = \ \ 0{,}24\ \ \text{«}\\
\underline{H_2O} &= \underline{\ \ 2{,}33\,\%} = \ \ -\\
& \quad 100{,}00\,\% = 90{,}95\ CaF_2 = 158{,}65\,g\ CaSO_4,
\end{aligned}
$$

und da 90,95 *g* CaF_2 äquivalent sind 98,10 *g* Fluornatrium, so entsprechen 100 *g* des analysierten Fluornatriums **98,10 *g* reinem Fluornatrium.**

A. Bestimmung des Fluors in reiner Natriumfluoridlösung als Calciumfluorid bei Gegenwart von Natriumkarbonat.

10 *g* des obigen Natriumfluorids wurden zu 5 *l* in destilliertem Wasser, dem ein geringer Zusatz von Natriumkarbonat beigegeben war, gelöst, einige Tage stehen gelassen, von dem geringen Niederschlag von $Al(OH)_3$ et cetera abgegossen und 100 *cc* dieser Lösung in eine Porzellanschale abpipettiert, zirka 2 *cc* $^2/_1$ N.-Natriumkarbonatlösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt, einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzugefügt und mit Calciumchloridlösung unter beständigem Umrühren gefällt. Man setzt doppelt so viel Calciumchlorid hinzu, als zum Entfärben der Lösung nötig ist. Die Lösung erhält man noch etwa 5 Minuten im Sieden, filtriert, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, trocknet, bringt von dem Niederschlag so viel wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filterchen ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel und glüht zirka 10 Minuten über einem Bunsenbrenner.

Nach dem Erkalten übergiesst man die Masse im Tiegel mit etwa 2—3 *cc* verdünnter Essigsäure und verdampft zur Trockne im Wasserbade. Die trockne Masse extrahiert man nun mit Wasser, filtriert den Rückstand und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis das Filtrat auf Zusatz von Ammoniumoxalat keine Fällung mehr gibt. Nun wird der Niederschlag getrocknet und nach dem Einäschern des Filters geglüht und gewogen.

Hierauf behandelt man ihn wieder mit Essigsäure, diesmal aber nur mit 1 *cc* der $^3/_2$-normalen Säure, verdampft, behandelt wieder mit Wasser, filtriert, wäscht bis zum Verschwinden der Calciumreaktion, trocknet, glüht und wägt. Diese Operationen wiederholt man, bis zwei auf einander folgende Wägungen eine Abnahme von nicht mehr als 0,0005 *g* und benutzt die vorletzte Wägung zur Berechnung des Fluors.

Nach der Wägung des Calciumfluorides wurde dasselbe stets zur Kontrolle durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt und gewogen.

In 100 *cc* der obigen Lösung, welche 0,2 *g* käufliches Natriumfluorid (= 0,1962 *g* reines NaF, entsprechend 0,1819 *g* CaF_2 oder 0,3173 *g* $CaSO_4$) enthielten, fanden wir nach der oben geschilderten Methode folgende Werte:

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*
1.	0,1819	0,1798	— 0,0021	0,3144	0,3136
2.	0,1819	0,1796	— 0,0023	0,3131	0,3133
3.	0,1819	0,1792	— 0,0027	0,3121	0,3126
4.	0,1819	0,1826	+ 0,0007	0,3166	0,3186
5.	0,1819	0,1794	— 0,0025	0,3139	0,3130
6.	0,1819	0,1806	— 0,0013	0,3141	0,3150

Mittel = **0,1802**, entsprechend **99,06** % der angewandten Menge.

Die Resultate sind also durchweg um zirka 1 % zu niedrig, aber immerhin recht brauchbar.

Das erhaltene Calciumfluorid war in allen Fällen recht rein, wie aus der guten Übereinstimmung der daraus gewonnenen Calciumsulfatmenge ersichtlich ist.

B. Bestimmung des Fluors in reiner Natriumfluoridlösung als Calciumfluorid bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat.

Die Versuche wurden nach dem Vorschlag Brand's, genau wie oben beschrieben, durchgeführt, nur wurde das Natriumkarbonat durch Ammoniumkarbonat ersetzt.

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*
7.	0,1819	0,1798	— 0,0021	0,3136	0,3136
8.	0,1819	0,1803	— 0,0016	0,3140	0,3145
9.	0,1819	0,1806	— 0,0013	0,3143	0,3150
10.	0,1819	0,1809	— 0,0010	0,3145	0,3155
11.	0,1819	0,1802	— 0,0017	0,3134	0,3143
12.	0,1819	0,1796	— 0,0023	—	—

Mittel = **0,1802**, entsprechend **99,06** % des angewandten Calciumfluorides, beziehungsweise des angewandten Fluors.

Wie ersichtlich erhält man nach dieser von Brand modifizierten Fällungsweise des Fluorcalciums genau dieselben Resultate wie nach der Natriumkarbonatmethode.

Einfluss fremder Salze auf die Abscheidung des CaF_2.

Da wir uns nun überzeugt hatten, dass wir das Fluor als Calciumfluorid bis auf eine Genauigkeit von 1 % bestimmen konnten, so lange es sich um reine Fluoridlösungen handelte, so schritten wir zur Bestimmung des Fluors bei Gegenwart verschiedener in Wein vorkommender Salze.

C. Bestimmung des Fluors in reiner Natriumfluoridlösung als Calciumfluorid bei Gegenwart von Natriumsulfat und Natriumkarbonat.

10 *g* des käuflichen Natriumfluorides und 12 *g* Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10 H_2O$) wurden in Wasser gelöst, mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und dann mit destilliertem Wasser genau auf 5 *l* verdünnt. Von der völlig klaren Lösung wurden zu jedem der folgenden Versuche 100 *cc* (= 0,1819 *g* CaF_2) verwendet.

Wir fanden bei Anwendung von Natriumkarbonat folgende Zahlen:

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*
13.	0,1819	0,1815	— 0,0004	0,3161	0,3166
14.	0,1819	0,1816	— 0,0003	0,3158	0,3168
15.	0,1819	0,1812	— 0,0007	0,3163	0,3161

Mittel = **0,1814**, entsprechend **99,72** % des angewandten Fluorcalciums und somit auch des vorhandenen Fluors.

Bei Anwendung von Ammonkarbonat fanden wir genau dieselben Werte, nämlich:

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*
16.	0,1819	0,1810	— 0,0009	—	—
17.	0,1819	0,1819	0,0000	0,3166	0,3173
18.	0,1819	0,1815	— 0,0004	0,3163	0,3166

Mittel = **0,1814**

Dass wir bei Gegenwart von Natriumsulfat fast theoretische Zahlen erhielten, liegt nicht etwa an einer Verunreinigung des Calciumfluorides durch Calciumsulfat, da sonst die durch Abrauchen des Calciumfluorides mit Schwefelsäure erhaltenen $CaSO_4$-Mengen keine so genaue Übereinstimmung mit der Theorie aufgewiesen hätten.

Wir schreiben die besseren Resultate lediglich der grösseren Übung zu.

Zu einer grossen Anzahl der vom Calciumfluorid erhaltenen Filtrate wurden noch 2—3 *cc* Sodalösung hinzugefügt, dann wurde aufgekocht und der entstandene Niederschlag, wie weiter unten angegeben, qualitativ auf Fluor geprüft. In allen Fällen konnte mittels der Ätzprobe Fluor nachgewiesen werden, eine Beobachtung die übrigens auch Brand gemacht hat.

Da in allen vorhergehenden Bestimmungen bei einer Einwage von 0,1819 *g* Calciumfluorid, das heisst einer äquivalenten Natriumfluoridmenge, ein Verlust von 0,003—0,002 *g* CaF_2 stattfand, entsprechend einem Fehler von 0,2—1,48 %, so war anzunehmen, dass bei Anwendung einer kleineren Einwage dieser Fehler sich ensprechend vergrössern würde, was durch die folgenden Beleganalysen bestätigt wird.

Es wurden zu jeder Bestimmung 100 *cc* einer Natriumfluoridlösung verwendet, entsprechend 0,0091 *g* CaF_2.

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*
1.	0,0091	0,0082	— 0,0009	0,0141	0,0144
2.	0,0091	0,0073	— 0,0018	0,0128	0,0127
3.	0,0091	0,0079	— 0,0012	0,0138	0,0138
4.	0,0091	0,0079	— 0,0012	0,0139	0,0138
5.	0,0091	0,0076	— 0,0015	0,0131	0,0132
6.	0,0091	0,0075	— 0,0016	0,0132	0,0131
7.	0,0091	0,0074	— 0,0017	—	—
8.	0,0091	0,0072	— 0,0019	—	—
9.	0,0091	0,0072	— 0,0019	—	—
10.	0,0091	0,0073	— 0,0018	—	—
11.	0,0091	0,0084	— 0,0007	—	—
12.	0,0091	0,0083	— 0,0008	—	—
13.	0,0091	0,0079	— 0,0012	—	—
14.	0,0091	0,0078	— 0,0013	—	—
15.	0,0091	0,0071	— 0,0020	—	—

	Angewandt CaF_2 g	Gefunden CaF_2 g	Differenz in g	Gefunden $CaSO_4$ g	Berechnet $CaSO_4$ g
16.	0,0091	0,0076	— 0,0015	—	—
17.	0,0091	0,0088	— 0,0002	—	—
18.	0,0091	0,0086	— 0,0005	—	—
19.	0,0091	0,0079	— 0,0012	—	—
20.	0,0091	0,0073	— 0,0018	—	—
21.	0,0091	0,0072	— 0,0009	—	—
22.	0,0091	0,0080	— 0,0011	—	—

Mittel = **0,0078**, entsprechend **85,71** $^0/_0$ des angewandten CaF_2 und somit auch des angewandten Fluors.

Diese Versuche wurden in der mannigfaltigsten Weise variiert. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde gefällt bei Gegenwart von 2 *cc*, bei 20—22 bei Gegenwart von 4 *cc* $^2/_1$-normaler Natriumkarbonatlösung und die Versuche 5 und 6 wurden unter Zusatz von 2 *cc* $^2/_1$-normaler Ammonkarbonatlösung und von etwas Ammoniak ausgeführt. Bei einer folgenden Reihe von Versuchen wurde die Lösung im Wasserbade auf 10—20 *cc* eingedampft und hierauf die Fällung des Fluors vorgenommen. Bei den Versuchen 7—9 bei Gegenwart von 2 *cc* $^2/_1$-normaler Natriumkarbonatlösung, bei den Versuchen 10—12 in Gegenwart von 2 *cc* $^2/_1$-normaler Ammonkarbonatlösung, und bei den Versuchen 13—16 geschah die Fällung nach Zusatz von 2 *cc* $^2/_1$-normaler Ammonkarbonatlösung und von etwas Ammoniak. Und endlich bei anderen Versuchen wurde der Niederschlag vor der Filtration 12 Stunden stehen gelassen. Es sind dies die Versuche 17—19, welche bei Gegenwart von 2 *cc* $^2/_1$-normaler Natriumkarbonatlösung ausgeführt wurden. Alle diese Variationen führten jedoch zu keinem besseren Resultate; in allen Fällen entgingen stets im Durchschnitt zirka 0,0015 *g* CaF_2 der Fällung. Alle Filtrate der oben angeführten Versuche wurden nochmals mit Natriumkarbonat gefällt und die erhaltenen Niederschläge mittels der Ätzprobe auf Fluor geprüft. In allen Fällen konnte eine deutliche Ätzung konstatiert werden; nur bei Versuch 17 fiel die Ätzprobe zweifelhaft aus.

Diese Versuche bestätigen die Beobachtung Brand's[1]). Wir glaubten zu besseren Resultaten gelangen zu können durch Zusatz einer grösseren Menge Soda, allein auch dies führte nicht zum Ziele. Der

[1]) loc. cit.

Fehler ist eben bedingt durch die Löslichkeit des Calciumfluorides in Wasser und macht sich natürlich um so mehr geltend, je geringer die zu bestimmende Fluormenge ist.

Annähernd richtig würden die Resultate ausfallen, wenn man für je 100 *cc* Flüssigkeit (Lösung + Waschwasser) 0,0015 *g* CaF_2 zu der gefundenen Calciumfluoridmenge hinzufügen würde, vorausgesetzt, dass die Menge derselben nicht weniger als 5 *mg* beträgt.

Gestützt auf die so gewonnenen Erfahrungen glaubten wir Fluormengen, welche weniger als 0,0015 *g* CaF_2 pro 100 *cc* Lösung entsprächen, nicht mehr nachweisen, geschweige denn bestimmen zu können, aber wie die folgenden Versuche lehren, lassen sich noch geringere Fluormengen qualitativ sicher nachweisen, dagegen nicht mehr quantitativ bestimmen.

Es wurden 100 *cc* einer Natriumfluoridlösung, entsprechend 0,009 *g* CaF_2, nach Zusatz von Natriumkarbonat (No. 1—4), Ammonkarbonat (No. 5—9) und Ammonkarbonat und Ammoniak (No. 10—14) mit Calciumchlorid gefällt und das Calciumfluorid, wie oben beschrieben, gewogen und auf Fluor geprüft.

Wir fanden:

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*
1.	0,0009	0,0004	— 0,0005	0,0008	0,0007
2.	0,0009	0,0007	— 0,0002	0,0012	0,0012
3.	0,0009	0,0007	— 0,0002	—	—
4.	0,0009	0,0006	— 0,0003	—	—
5.	0,0009	0,0002	— 0,0007	0,0003	0,0004
6.	0,0009	0,0002	— 0,0007	0,0004	0,0004
7.	0,0009	0,0002	— 0,0007	0,0003	0,0004
8.	0,0009	0,0004	— 0,0005	0,0006	0,0007
9.	0,0009	0,0002	— 0,0007	0,0003	0,0004
10.	0,0009	0,0006	— 0,0003	0,0010	0,0010
11.	0,0009	0,0009	— 0,0000	0,0016	0,0016
12.	0,0009	0,0008	— 0,0001	—	—
13.	0,0009	0,0005	— 0,0004	0,0006	0,0007
14.	0,0009	0,0007	— 0,0002	0,0008	0,0012

In den folgenden Versuchen wurden 100 *cc* der obigen Lösung = 0,0009 *g* CaF_2, zunächst auf zirka 10—20 *cc* im Wasserbad verdampft, nach Zusatz von 2 *cc* $^2/_1$-Normal-Sodalösung (15—17), und nach Zusatz von 2—3 *cc* $^2/_1$-Normal-Ammonkarbonat (18—20), mit Calciumchlorid gefällt:

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*
15.	0,0009	0,0004	— 0,0005	0,0009	0,0007
16.	0,0009	0,0005	— 0,0004	0,0009	0,0009
17.	0,0009	0,0002	— 0,0007	0,0003	0,0004
18.	0,0009	0,0004	— 0,0005	0,0007	0,0009
19.	0,0009	0,0005	— 0,0004	0,0009	0,0009
20.	0,0009	0,0005	— 0,0004	0,0009	0,0009

Alle diese Niederschläge gaben deutliche Ätzungen, aber es konnten auch in den Filtraten von No. 15, 16 und 18 durch nochmalige Fällung mit Natriumkarbonat Niederschläge erhalten werden, welche deutlich die Ätzprobe gaben; die übrigen Filtrate wurden nicht weiter untersucht.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass die quantitative Bestimmung von Fluor bei Mengen, entsprechend 5 *mg* und abwärts, mit erheblichen Fehlern behaftet ist, dass aber der qualitative Nachweis von Fluormengen, entsprechend 0,0009 *g* CaF_2 für 100 *cc* Lösung, sicher erbracht werden kann.

Die Ätzprobe ist eben so empfindlich wie die Hoppe-Seyler'sche[1]) Modifikation der v. Kobell'schen[2]) Methode, nach welcher das Fluor in Fluorsilizium verwandelt und auf Wasser zur Einwirkung gebracht wird. G. Tammann[3]) konnte nach dieser Methode 0,0002 *g* F eben noch nachweisen.

Versuche, die wir bei Gegenwart von Natriumsulfat und Zucker anstellten, ergaben ganz ähnliche Resultate.

---

1) Handbuch d. physiolog. und patholog. chem. Analyse, S. 454 (1875).
2) Journ. f. prakt. Chemie **92**, 385 (1864); vergl. diese Zeitschrift **5**, 204.
3) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 328 (1885).

D. Bestimmung des Fluors in reiner Natriumfluoridlösung als Calciumfluorid bei Gegenwart von Rohrzucker.

Die Versuche wurden genau so, wie auf Seite 476 beschrieben, ausgeführt.

Wir erhielten:

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*	Fällung geschah bei Gegenwart von
1.	0,1819	0,1811	— 0,0008	—	—	Na_2CO_3
2.	0,1819	0,1817	— 0,0002	—	—	
3.	0,1819	0,1814	— 0,0005	—	—	
4.	0,1819	0,1813	— 0,0006	0,3154	0,3162	$(NH_4)_2CO_3$
5.	0,1819	0,1813	— 0,0006	0,3158	0,3162	

Mittel = **0,1812**, entsprechend **99,6** %, des angewandten Fluorcalciums und somit auch des Fluors.

Bei Versuch 1 und 2 geschah die Fällung bei Gegenwart von 1 *g*, bei Versuch 3, 4 und 5 bei Gegenwart von 2 *g* Zucker.

E. Bestimmung des Fluors in reiner Natriumfluoridlösung als Fluorcalcium bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Da jeder Wein und jedes Bier Phosphorsäure enthält, letzteres sogar bis zu 0,8 % und mehr, welche beim Fällen der alkalischen Lösung mit Calciumfluorid unter Umständen ganz mit dem Calciumfluorid ausgefällt und mitgewogen würde, so war die Prüfung der Trennungsmethoden der Fluorwasserstoffsäure von der Phosphorsäure von der allergrössten Wichtigkeit.

Von den bisher vorgeschlagenen Methoden kamen die folgenden drei in Betracht:

I. Die Methode von Bunsen[1]), bei welcher zuerst die Summe des $Ca_3P_2O_8$ und CaF_2 ermittelt, hierauf die Masse mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand schwach geglüht und gewogen wird. Dieser Rückstand, der nach Bunsen aus $Ca_3P_2O_8 + CaSO_4$ besteht, liefert eine zweite Gleichung, woraus sich das Fluor

[1]) Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie, II. Aufl., S. 328.

berechnet. Bezeichnet man die Menge des CaF_2 mit x, die des $Ca_3P_2O_8$ mit y, so hätten wir:

$$\begin{array}{ccccc} CaF_2 & & Ca_3P_2O_8 & & \\ x & + & y & = & p \\ mx & + & y & = & q \quad (CaSO_4 + Ca_3P_2O_8) \end{array}$$

woraus sich x berechnet zu:

$$x = \frac{1}{m-1} q - p$$

$$\text{oder } x = 1{,}3435 \ (q - p).$$

In obiger Gleichung ist $m = \frac{CaSO_4}{CaF_2} = 1{,}7443$.

II. Die Silbermethode von H. Rose[1]).

Nach dieser Methode wird die neutrale Lösung beider Salze mit Silbernitrat in geringem Überschuss versetzt, das ausfallende Silberphosphat abfiltriert, aus dem Filtrat, das alles Fluor nebst dem überschüssigen Silber enthält, letzteres durch Zusatz von Chlornatrium entfernt und im Filtrat des Chlorsilbers das Fluor wie gewöhnlich als Calciumfluorid abgeschieden und bestimmt.

III. Die Merkuronitratmethode von H. Rose[2]).

Die Abscheidung der Phosphorsäure geschieht nach dieser Methode, durch Fällen mit Merkuronitratlösung, die ja stets sauer reagiert. Das Filtrat vom Merkurophosphat wird vom überschüssigen Quecksilber befreit, indem man dieses mit Natriumkarbonat schwach alkalisch macht, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet und filtriert, worauf das Fluor aus dem Filtrat nach der gewöhnlichen Methode als Calciumfluorid abgeschieden und bestimmt wird.

Von diesen drei Methoden kam die letztere gar nicht in Betracht, da die Abscheidung der Phosphorsäure in saurer Lösung erfolgen muss, also nur in Platingefässen ausgeführt werden darf; ein Umstand, der für kleine Versuchslaboratorien wohl berücksichtigt werden muss.

Es blieb also nur die Wahl zwischen der indirekten Methode I und der Silbermethode II übrig.

Bevor wir zur Prüfung der indirekten Methode übergingen, versuchten wir zunächst, ob Calciumphosphat beim Abrauchen mit konzen-

---

1) Handbuch der analyt. Chemie II (Aufl. 6), S. 516.

2) Handbuch d. analyt. Chemie II (Aufl. 6), S. 524.

trierter Schwefelsäure wirklich keine Gewichtsänderung erleidet, denn nur in diesem Falle konnte die Methode Anspruch auf Richtigkeit machen.

Wie nun der folgende Versuch zeigt, war dies nicht der Fall. Glüht man den Rückstand, nach dem Abrauchen der Schwefelsäure, bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz, so enthält der Rückstand ganz bedeutende Mengen $CaSO_4$ und P_2O_5; glüht man aber stärker, so entweicht allmählich P_2O_5, so dass es nicht möglich ist, zu einem konstanten Gewicht zu gelangen.

Wir führten den Versuch wie folgt aus:

Zunächst stellten wir reines $Ca_3P_2O_8$ dar, durch Fällen von Calciumchloridlösung mit Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak. Von dem gut gewaschenen und geglühten Niederschlag wurden 0,1144 *g* mit 2 *cc* konzentrierter Schwefelsäure in einem Platintiegel sehr sorgfältig abgeraucht und bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der Rückstand wog statt 0,1144 *g*, 0,1628 *g*, also um 0,0484 *g* zu viel! Auf der Tiegelwandung und dem Deckel konnte Metaphosphorsäure und im Rückstand grosse Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Die indirekte Methode zur Bestimmung des Fluors bei Gegenwart von Phosphorsäure ist somit unbrauchbar.

Es blieb also nur Rose's Silbermethode übrig, und sie erwies sich in der Tat nicht nur als eine vollkommen genaue, sondern auch als eine sehr expeditive Methode. Nach vielen Versuchen haben wir sie zum speziellen Zweck der Bestimmung des Fluors in Wein wie folgt modifiziert.

Zunächst wurden Versuche mit reinen Fluornatriumlösungen, dann mit solchen bei Gegenwart von Weinstein und schliesslich mit fluorfreien Weinen, die mit bekannten Mengen Fluornatrium versetzt waren, angestellt.

Bestimmung von Fluor bei Gegenwart von Phosphorsäure nach der modifizierten Methode von H. Rose.

200 *cc* einer Fluornatriumlösung, entsprechend 0,1819 *g* CaF_2, wurden in einen 250 *cc*-Kolben gebracht, mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, dann Silbernitrat in geringem Überschuss hinzugefügt, kräftig geschüttelt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Die ersten 5—10 *cc*

wurden entfernt, vom Rest des Filtrates wurden 200 *cc* in einen zweiten 250 *cc*-Kolben gebracht und, zur Abscheidung des überschüssigen Silbers, mit Chlornatriumlösung in genügender Menge versetzt, geschüttelt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Wiederum wurden die ersten 5—10 *cc* des Filtrates vernachlässigt und vom Rest 175 *cc* (= 112 *cc* der ursprünglichen Lösung, die eine Fluormenge, entsprechend 0,1018 *g* CaF_2, enthielten) zur Fluorbestimmung verwendet.

Wir fanden in sechs Versuchen:

	Angewandt CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*	Differenz in *g*	Gefunden $CaSO_4$ *g*	Berechnet $CaSO_4$ *g*	Fällung geschah bei Gegenwart von
1.	0,1018	0,1010	— 0,0008	0,1754	0,1762	Na_2CO_3
2.	0,1018	0,1014	— 0,0004	0,1761	0,1769	
3.	0,1018	0,1010	— 0,0008	0,1757	0,1762	
4.	0,1018	0,1011	— 0,0007	0,1756	0,1763	
5.	0,1018	0,1030	+ 0,0012	0,1775	0,1796	$(NH_4)_2CO_3$
6.	0,1018	0,1012	— 0,0006	0,1762	0,1765	$(NH_4)_2CO_3 + NH_3$

Mittel = **0,1015**, entsprechend **99,65 %** des angewandten Fluorcalciums und somit auch des Fluors.

Sämtliche Filtrate gaben eine schwache Reaktion auf Fluor. Das CaF_2 in Versuch 5 enthielt eine Spur Silber.

F. Bestimmung des Fluors in reiner Natriumfluoridlösung als Calciumfluorid bei Gegenwart von Weinsäure.

200 *cc* Natriumfluoridlösung, entsprechend 0,1819 *g* CaF_2, wurden mit 0,6 *g* Weinstein in einen 250 *cc*-Kolben gebracht, mit Soda schwach alkalisch gemacht und hierauf mit Silbernitrat, bis keine weitere Fällung geschah, versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und nach dem Mischen durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Die ersten 5 bis 10 *cc* des Filtrates wurden entfernt und von dem nun folgenden Filtrat 200 *cc* in einen 250 *cc*-Kolben gebracht, der Überschuss des Silbers mittels Kochsalzes gefällt, hierauf die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. In 200 *cc* des Filtrates wurden in zwei Versuchen gefunden:

	Angewandt CaF_2 g	Gefunden CaF_2 g	Differenz in g	Gefunden $CaSO_4$ g	Berechnet $CaSO_4$ g
1.	0,1018	0,1012	— 0,0006	0,1761	0,1765
2.	0,1018	0,1014	— 0,0004	—	--

Mittel = **0,1013**, entspechend **99,51** %, des angewandten CaF_2.

Es wurden nun 100 *cc* fluorfreien Weines mit einer Fluornatriummenge, äquivalent 0,0942 *g* Calciumfluorid, versetzt. Diese Lösung wurde in einem 250 *cc*-Kolben mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, mit Silbernitratlösung versetzt, bis keine weitere Fällung entstand, hierauf bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, gemischt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat wurden 200 *cc* in einen 250 *cc*-Kolben gebracht, der Überschuss des Silbers durch Kochsalzlösung in möglichst geringem Überschuss ausgefällt, die trübe Lösung bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen filtriert. Von dem nun erhaltenen Filtrat wurden 175 *cc* = 56 *cc* Wein = 0,0528 *g* CaF_2 in der gewöhnlichen Weise mit Calciumchlorid, nach Zusatz von Natriumkarbonat, gefällt und das Calciumfluorid nach dem Reinigen mit Essigsäure et cetera gewogen.

Wir fanden:

Angewandt CaF_2 g	Gefunden CaF_2 g	Differenz in g
0,0528	0,0460	— 0,0068

also fast 7 *mg* Fluorcalcium zu wenig.

Eine ganze Reihe weiterer Versuche ergab ein ähnliches Resultat. Anfangs konnten wir uns diesen starken Verlust an Fluor nicht erklären. Es zeigte sich aber bald, dass beim Versetzen des recht sauer reagierenden Weines mit Natriumkarbonat und durch das Schütteln Fluorwasserstoff mit dem lebhaft entweichenden Kohlendioxyd fortgeführt wurde. Wir neutralisierten in der folgenden Versuchsreihe den Wein nicht mit Natriumkarbonat, sondern mit reiner Natronlauge, im übrigen verfuhren wir, wie oben angegeben.

Wir fanden:

	Angewandt in 56 *cc* Wein CaF_2 g	Gefunden CaF_2 g	Differenz in g	Gefunden CaF_2 %
1.	0,1018	0,1006	— 0,0012	98,73
2.	0,1020	0,1009	— 0,0011	98,92
3.	0,1026	0,1015	— 0,0011	98,93
4.	0,1020	0,1019	— 0,0001	99,90
			Mittel =	**99,12**

Wie ersichtlich erhält man nach dieser Methode recht brauchbare Resulate.

Wir möchten noch auf einen Punkt aufmerksam machen, der uns anfangs viel Schwierigkeit verursachte. Bei der Fällung des Überschusses an Silber mittels Kochsalzlösung ballt sich das Chlorsilber sehr schwer zusammen und ist infolge dessen schwer zu filtrieren. Klare Filtrate erhielten wir nur durch wiederholtes Filtrieren. Wir versuchten daher das Silber mit Schwefelkalium abzuscheiden, aber auch hier trat derselbe Übelstand ein. Lässt man aber den Niederschlag 12 Stunden ruhig stehen, so setzt sich derselbe vollständig ab und die überstehende, klare Lösung lässt sich leicht abpipettieren oder abhebern. Sollte sie doch etwas trübe erscheinen, so wird sie jetzt durch einmalige Filtration durch Schleicher und Schüll'sche Filter No. 589 vollständig klar.

Unter Berücksichtigung des soeben Gesagten ergibt sich die folgende Arbeitsweise zur

Bestimmung des Fluors in Wein nach der von uns modifizierten Methode von H. Rose.

100 *cc* Wein bringt man in einen 250 *cc*-Kolben, fügt doppeltnormale reine Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, hierauf Silbernitratlösung, bis keine weitere Fällung mehr entsteht, schüttelt kräftig, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert sofort durch ein Faltenfilter. Die ersten 5—10 *cc* des Filtrates werden vernachlässigt; vom folgenden Filtrat aber werden 200 *cc* in einen 250 *cc*-Kolben gebracht und Kochsalz in genügender Menge hinzugefügt, um das überschüssige Silber als Chlorsilber zu fällen. Die Lösung wird nun kräftig geschüttelt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, 12—24 Stunden stehen gelassen, die überstehende, meist klare Lösung abpipettiert und hiervon 175 *cc* zur Fluorbestimmung verwendet. Sollte die abpipettierte oder abgeheberte Flüssigkeit nicht vollständig klar sein, so filtriert man sie. Die ersten 5—10 *cc* des Filtrates aber werden vernachlässigt, und von dem nun folgenden Filtrat pipettiert man 175 *cc* (= 56 *cc* Wein) in eine zirka 250 *cc* fassende Berliner Porzellanschale ab. Nun setzt man 3—4 *cc* $^2/_1$-Normal-Sodalösung hinzu, erhitzt zum Sieden, fällt mit einem grossen Überschuss von Calciumchlorid und erhält nach dem Fällen 5 Minuten im Sieden. Dann wird der Niederschlag filtriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Von dem trockenen Nieder-

schlag bringt man so viel wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zur Hauptmasse in den Tiegel und glüht bei Dunkel-Rotglut 10—20 Minuten lang.

Nun fügt man 2—4 *cc* $^{3}/_{2}$-normale Essigsäure [1]) hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und lässt in der Kälte stehen, bis die Kohlendioxydentwickelung aufhört. Hierauf erhitzt man mit aufgesetztem Uhrglas zirka 40 Minuten im Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit den Niederschlag mittels eines Platinspatels (oder auch eines Glasstabes) zerdrückt. Jetzt entfernt man das Uhrglas und verdampft zur Trockne, befeuchtet mit zwei Tropfen Essigsäure, behandelt mit Wasser und dekantiert sorgfältig durch ein kleines Filter, so dass die Hauptmenge des Niederschlags im Tiegel verbleibt und nur ein kleiner Teil desselben auf das Filter gelangt. Das Auswaschen durch Dekantation wird so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nur noch eine sehr geringe Trübung mit Ammonoxalat gibt. Das Filter wird nun getrocknet und so viel von dem daran haftenden Niederschlag wie möglich zur Hauptmenge in den Tiegel gebracht, den man unterdessen ebenfalls getrocknet hat. Man äschert das Filter in der Platinspirale ein und bringt die Asche in den Tiegel, glüht einige Minuten bei dunkler Rotglut, lässt im Exsikkator erkalten und wägt. Nach dem Wägen wiederholt man die Behandlung mit Essigsäure, Extrahieren mit Wasser, Filtrieren, Trocknen und Wägen, und zwar so oft, bis keine grössere Gewichtsabnahme als 0,0005 *g* stattfindet, und benutzt die vorhergehende Wägung zur Berechnung des Fluors.

Prüfung verschiedener Weinsorten auf Fluor.

Mittels obiger Methode untersuchten wir nun eine Reihe von Weinen auf Fluorgehalt, und zwar sowohl solche, welche auf Grund von auffallend starken Ätzproben beanstandet worden waren, als auch andere, die als reine Weine garantiert waren. Letztere zogen wir in den Kreis unserer Versuche, um zu erfahren, ob nicht Fluor am Ende ein wesentlicher Bestandteil aller Weine sei, ähnlich wie die Borsäure, welche F. Schaffer [2])

---

1) Die Menge der Essigsäure richtet sich natürlich nach der Menge des zu extrahierenden Kalkes; bei Weinanalysen werden 2—4 *cc* in der Regel genügend sein.

2) Schweizer Wochenschr. f. Chemie u. Pharmacie **40**, 478—480; vergl. diese Zeitschrift **42**, 131.

auf kolorimetrischem Wege in 28 verschiedenen Weinen in Mengen von 0,008—0,050 *g* $B(OH)_3$ pro Liter bestimmte.

Die zwei von uns untersuchten, wegen des starken Fluorgehaltes beanstandeten Weine waren beide Süssweine; der eine ein italienischer, der andere ein griechischer (Samos-)Wein.

Italienischer Süsswein.

Wir fanden nach der oben beschriebenen Methode in 56 *cc* des italienischen Weines.

	CaF_2	$CaSO_4$	Berechnet $CaSO_4$	entsprechend NaF in 100 *cc* Wein
	g	*g*	*g*	*g*
1.	0,0064	0,0108	0,0112	0,0124
2.	0,0072	0,0124	0,0126	0,0139
3.	0,0069	0,0113	0,0120	0,0132
4.	0,0068	—	—	0,0130

Mittel = 0,0131 NaF pro 100 *cc* Wein.

entsprechend 13,1 *g* Fluornatrium pro Hektoliter.

Prof. F. Schaffer in Bern, welcher die Freundlichkeit hatte, den Fluorgehalt dieses Weines nach der oben beschriebenen Methode zu bestimmen, fand in 56 *cc* desselben 0,0068 *g* Calciumfluorid, entsprechend 0,01307 *g* Fluornatrium in 100 *cc*, oder 13,07 *g* Fluornatrium pro Hektoliter, also dieselbe Zahl wie oben.

In diesem italienischen Wein bestimmten wir aber auch den Fluorgehalt nach der Methode von Penfield, die wir später näher beschreiben werden. Zum Vergleich führen wir die Resultate hier an.

In zwei Versuchen fanden wir in 100 *cc* des oben genannten italienischen Weines:

	NaF in 100 *cc* Wein
1.	0,0133 *g*
2.	0,0128 «
	0,0130 *g* NaF,

entsprechend 13,0 *g* NaF pro Hektoliter.

Samos-Wein.

	Gefunden CaF_2 in 56 *cc* Wein	Gefunden $CaSO_4$	Berechnet $CaSO_4$	entsprechend NaF in 100 *cc* Wein
	g	*g*	*g*	*g*
1.	0,0060	0,0098	0,0104	0,0115
2.	0,0053	0,0087	0,0092	0,0102

Mittel = 0,0109 NaF in 100 *cc* Wein,

entsprechend 10,9 *g* NaF pro Hektoliter.

Nach der Methode von Penfield fanden wir in zwei Versuchen in dieser Weinprobe pro Hektoliter:

1. 11,3 *g* NaF
2. 11,5 « «

Mittel 11,4 *g* NaF

Prüfung von garantiert reinen Weinen auf Fluor.

Die Herren Prof. F. Schaffer in Bern und Dr. Holzmann in Zürich stellten uns bereitwilligst die folgenden garantiert reinen Weinproben zur Verfügung, wofür wir ihnen an dieser Stelle vielmals danken. Die Proben waren bezeichnet:

A. La Côte 1900, Mont 1. Choix.
B. Bordeaux, Medoc.
C. Neuchâtel, Crû de la ville, 1893.
D. Vignobles, Château Jaubin, Sierre Ct. Wallis (Dôle).
E. Johannisberger, Ct. Wallis.
F. Bourgogne, fin.
G. Dürkheimer, Feuerberg.
H. Schaffhauser, Rheinhalder (1901).
J. Tiroler, Spezial (1902).
K. Maienfelder, Beerliwein.
L. Malaga.

Alle diese Weinproben, ausgenommen die letzte, gaben, bei Anwendung von 100 *cc*, keine Spur einer Ätzung und Probe A, sogar bei Anwendung von 300 *cc*, nicht die leiseste Reaktion auf Fluor. Damit will ich nicht behaupten, dass diese Weinproben kein Fluor enthalten, denn es ist möglich, dass man bei Anwendung eines viel grösseren Quantums, zum Beispiel mehrerer Liter, vielleicht eine geringe Menge gefunden hätte. Sicher ist es, dass die obigen Weinproben in 100 *cc* kein Milli-

gramm Fluor enthalten, denn mit dieser Menge ist es mir stets, in besonders angestellten Versuchen, gelungen eine sichtbare Ätzung zu erzielen. Die Prüfung auf Fluor wurde wie folgt ausgeführt: 100 *cc* Wein wurden mit $^2/_1$-normaler Natronlauge schwach alkalisch gemacht, 2 *cc* $^2/_1$-normale Sodalösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem grossen Überschuss von Calciumchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert, gut ausgewaschen, getrocknet und so viel davon wie möglich in einen Platintiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingeäschert, die Asche der Hauptmasse im Tiegel zugefügt und mit 2—3 *cc* konzentrierter Schwefelsäure übergossen.

Der Tiegel wurde dann mit einem Uhrglas bedeckt, das mit Wachs überzogen war, und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde der Tiegel $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade erhitzt, indem man das Uhrglas durch kaltes Wasser beständig abkühlte. In der Wachsschicht befand sich ein gerader, 1 *cm* langer Strich, der bei Anwesenheit von 1 *mg* Fluor deutlich in das Glas geätzt wurde. Durch Vergleichung der Ätzung dieses Striches mit solchen, die mit bekannten Fluormengen hervorgerufen wurden, kann man annähernd auf die Menge des vorhandenen Fluors schliessen, vorausgesetzt, dass die Menge des Fluors 5 *mg* nicht übesteigt.

Wie schon erwähnt gaben die 10 Weinproben (A—K) nicht die geringste Ätzung, sie enthielten somit kein Milligramm Fluor in 100 *cc* Wein.

Die Probe L aber, der Malaga-Wein, der für rein garantiert war, zeigte eine so starke Reaktion auf Fluor, dass wir es quantitativ bestimmen konnten.

Wir fanden nach der gravimetrischen Methode . 0,0050 *g* NaF
und nach Penfield's volumetrischer Methode . . 0,0058 *g* NaF
Mittel 0,0054 *g* NaF

in 100 *cc* Wein, entsprechend **5,4** *g* **NaF** pro Hektoliter. Dieser verhältnismäſsig hohe Gehalt an Fluor in einem reinen Wein scheint mir etwas verdächtig; in keinem Fall darf man aus diesem vereinzelten Versuche irgend welche allgemeinen Schlüsse ziehen.

Quantitative Bestimmung des Fluors in Bier.

Wegen des hohen Phosphorsäuregehaltes des Bieres war die direkte Fällung des Fluors mittels Calciumchlorids selbstverständlich nicht angängig. Wir versuchten daher, ähnlich wie wir es bei Wein getan

hatten, die Phosphorsäure zuerst als Silberphosphat zu beseitigen und im Filtrate hiervon das Fluor als Calciumfluorid abzuscheiden. Es zeigte sich aber bald, dass diese für Wein so bequeme Methode für Bier durchaus nicht zu gebrauchen war. Bei dem Versuche, die Phosphorsäure mittels Silbernitrats aus dem alkalisch gemachten Biere abzuscheiden, wurde das Silberoxyd infolge der Anwesenheit von Maltose et cetera in solchem Grade zu Metall reduziert, dass der Niederschlag sich dadurch enorm vergrösserte; auch war infolge des starken Schäumens der Flüssigkeit an eine genaue Filtration gar nicht zu denken.

Wir versuchten nun, die organischen Substanzen durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung zu zerstören, der Niederschlag von Mangansuperoxyd war aber derart voluminös und unhandlich, dass auch diese Arbeitsweise aufgegeben werden musste. Es blieb noch ein Ausweg übrig, nämlich das alkalich gemachte Bier zur Trockne zu verdampfen, die organische Substanz durch Glühen in der Muffel zu zerstören und das Fluor in dem Glührückstande zu bestimmen. Bei dieser Arbeitsweise war aber die Gefahr vorhanden, Fluor beim Veraschen des Eindampfrückstandes zu verlieren, so dass wir vorzogen, einen anderen, expeditiveren und, wie es sich bald herausstellte, exakteren Weg einzuschlagen. Um uns aber über die Grösse des Fluorverlustes beim Veraschen des Eindampfrückstandes zu belehren, stellten wir einige Versuche an, auf die wir später (Seite 501) zurückkommen werden.

Die Methode, welche sich als die geeignetste zur Bestimmung des Fluors in Bier herausstellte, ist die von Penfield[1]).

Penfield hat die Wöhler-Fresenius'sche Methode dahin abgeändert, dass er das Fluor als Fluorsilizium aus der Verbindung austreibt, in 50-prozentigen Alkohol, der mit Chlorkalium gesättigt ist, leitet, die nach folgender Gleichung:

$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + SiO(OH)_2$$
$$H_2SiF_6 + 2\,KCl = K_2SiF_6 + 2\,HCl$$

frei werdende Chlorwasserstoffsäure titriert und aus der gefundenen Menge derselben das Fluor berechnet; es entsprechen:

$$2\,HCl \longrightarrow 6\,F$$
$$1\,HCl \longrightarrow 3\,F$$

oder 1 *cc* $^1/_{10}$ N.-Chlorwasserstoffsäure = 0,0057 *g* Fluor
" " " = 0,012615 *g* NaF.

1) loc. cit.

Prüfung der Penfield'schen Methode.

Die Versuche wurde meist mittels des in Fig. 36 abgebildeten Apparates ausgeführt.

Erfordernisse.

1. Reines Quarzpulver. Reine Bergkristallstücke werden in einem Platintiegel über der Gebläseflamme zum starken Glühen erhitzt und in kaltes Wasser geworfen. Die auf diese Weise abgeschreckten Bergkristallstücke lassen sich nach dem Trocknen leicht im Achatmörser fein pulverisieren. Das so erhaltene Pulver wird ausgeglüht, noch warm in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel eingefüllt und die offene Flasche zum Abkühlen in einen Exsikkator gebracht. Nach erfolgter Abkühlung wird die Flasche verschlossen.

2. Seesand. Reinster Seesand wird stark ausgeglüht und im Exsikkator erkalten gelassen.

3. Wasserfreie Schwefelsäure. Chemisch reine, konzentrierte Schwefelsäure wird in einem Porzellantiegel längere Zeit zum starken Rauchen erhitzt und dann im Exsikkator über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Ausführung des Versuches.

Die abgewogene Probe des Fluorides wird in einem Achatmörser, den man auf ein Blatt schwarzes Glanzpapier stellt, mit $1^1/_2$—2 *g* des Quarzpulvers innig gemischt und dann in den zylindrischen Schenkel A des Zersetzungsapparates (Figur 36) gebracht. Nun fügt man $1^1/_2$—3 *g* Seesand hinzu, mischt durch Schütteln des Zersetzungsgefässes, das man vorher vollständig getrocknet hat, und stellt die Verbindung mit der völlig trockenen, mit Glasperlen gefüllten, 30 *cm* langen U-Röhre her. Die zwei Péligotröhren P und P, beschickt man mit 50-prozentigem, mit Chlorkalium gesättigtem Alkohol und verbindet sie mit dem Perlenrohr, wie in der Zeichnung ersichtlich.

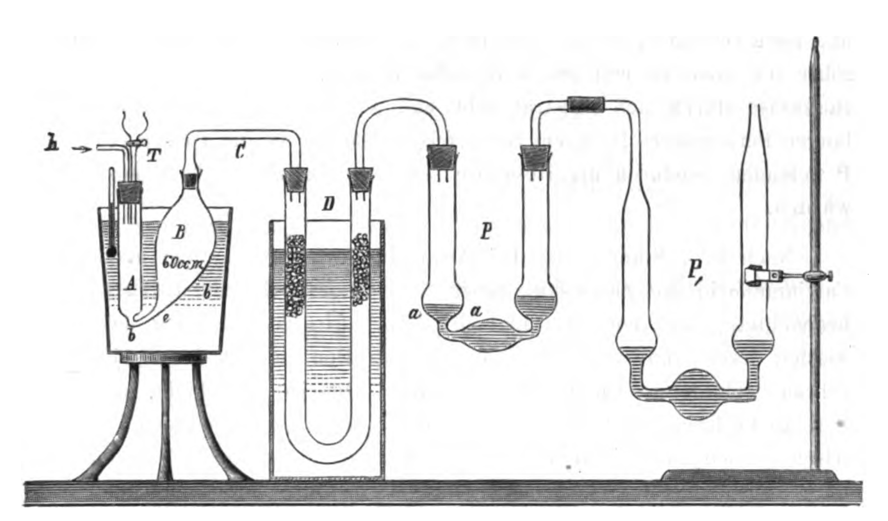
Hierauf lässt man durch das Einleitungsrohr h einen trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom [1]), im Tempo von 3 Blasen in der Sekunde, streichen und lässt dann, ohne den Luftstrom zu unterbrechen, aus dem Scheidetrichter T zirka 25 *cc* der wasserfreien Schwefelsäure zu dem Gemisch des Fluorides und Quarzes in den Apparat fliessen. Dadurch,

---

[1]) Man füllt im Freien ein Gasometer mit Luft und lässt diese zuerst durch Kalilauge, dann über Chlorcalcium und schliesslich durch konzentrierte Schwefelsäure streichen.

dass die Schwefelsäure in den Apparat gelangt, während gleichzeitig Luft durch denselben streicht, wird bewirkt, dass die Schwefelsäure und der grösste Teil der Mischung sofort in den birnförmigen Schenkel

Fig. 36.



B des Zersetzungsgefässes emporgepresst wird. Nach Eintragung der Schwefelsäure stellt man das Zersetzungsgefäss in ein Paraffinbad, das langsam auf 130—140° C. erhitzt wird. Es beginnt sofort die Entwicklung von Siliziumtetrafluorid, was man an der Schaumbildung deutlich erkennen kann. Man setzt das Einleiten von Luft und Erhitzen auf 140° 5 Stunden lang fort. Nun dreht man die Flamme unter dem Paraffinbad ab und leitet die Luft $^1/_2$ Stunde lang in etwas rascherem Tempo, zirka 6 Blasen pro Sekunde, durch. Während des Erhitzens schüttle man den Zersetzungsapparat öfters, damit die Substanz ordentlich mit der Schwefelsäure in Berührung kommt. Bei obiger Anordnung des Apparates ist aber ein so häufiges Schütteln, wie es bei den von Fresenius und von Penfield beschriebenen Apparaten verlangt wird, nicht nötig, weil die Luft bei ihrem Wege durch das enge Verbindungsstück des zylindrischen und birnförmigen Schenkels das von selbst bewirkt Damit dies aber erfolgreich geschieht, muss der Apparat wirklich so konstruiert sein, wie in der Zeichnung angegeben, das heisst, das enge Verbindungsrohr muss so eng sein, dass es von den durchstreichenden Luftblasen eben vollständig ausgefüllt wird; ferner muss

die Strecke b e b eine schiefe Ebene bilden, auf welcher die Substanz sich leicht auf und ab bewegen kann. Befindet sich bei e b eine Ausbuchtung, in welcher sich die hinaufgewaschene Substanz sammeln kann, so wird diese so eingesackte Menge nicht mehr durch die nachfolgenden Luftblasen mit der Schwefelsäure gemischt, was die völlige Zersetzung ungemein verzögert. Ebenso ist darauf zu achten, dass die Verbindungsröhre b e nicht zu eng sei, weil dadurch bewirkt wirkt, dass die Luft stossweise durch den Apparat geht und so, trotz des eingeschalteten, langen Perlenrohres D, leicht Schwefelsäuredämpfe in die Péligotröhre P gelangen, wodurch die Resultate selbstverständlich zu hoch ausfallen würden.

Nach 5 $^1/_2$ Stunden ist bei Anwendung von nicht mehr als 0,1 *g* Calciumfluorid die Zersetzung fertig, was immer, wie zuerst Daniel[1]) beobachtete, an dem Aufhören der Schaumbildung erkannt werden kann; nun schreitet man zur Titration der in den Péligotröhren gebildeten Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe geschieht in den Péligotröhren selbst. Man versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen frischer Cochenilletinktur[2]) und lässt hierauf $^1/_{10}$-normale Natronlauge unter beständigem Schütteln der Péligotröhre zufliessen, bis der Umschlag der gelben Farbe in rot eintritt. Dies ist aber lange nicht der Endpunkt der Reaktion, denn die bei a a ausgeschiedene gallertige Kieselsäure schliesst, worauf schon Penfield aufmerksam machte, ganz erhebliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure ein. Man muss daher die Kieselsäureschicht mittels eines umgebogenen Glasstabes gehörig durcharbeiten und mit dem Zusatz der $^1/_{10}$-normalen Lauge fortfahren, bis die rote Farbe der Lösung nicht mehr verschwindet.

Ehe wir die so modifizierte Penfield'sche Methode zur Bestimmung von Fluor in Bier verwendeten, überzeugten wir uns von ihrer Brauchbarkeit, indem wir Versuche mit bekannten Mengen Fluorcalcium anstellten. Da uns kein chemisch reines, natürliches Fluorcalcium zur Verfügung stand, bereiteten wir uns dasselbe durch Fällung von Fluornatrium mit Calciumchlorid. Dasselbe war nicht ganz rein, wie die folgenden Analysen zeigen; es war aber immerhin reiner als das uns zur Verfügung stehende natürliche Mineral.

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 1904.

2) Luckow, diese Zeitschrift 1, 386 (1862).

Prüfung unseres Fluorcalciums auf Reinheit.

Von dem gut gewaschenen und geglühten Niederschlag wurden gewogene Mengen mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel sorgfältig abgeraucht und das verbleibende Calciumsulfat gewogen.

	Angewandtes CaF_2	Gefunden $CaSO_4$	Gefunden CaF_2	Entsprechend CaF_2
	g	*g*	*g*	%
1.	0,0747	0,1291	0,0740	99,07
2.	0,0961	0,1662	0,0953	99,17
3.	0,1012	0,1750	0,1003	99,11

Mittel = 99,12 % CaF_2

Unser Fluorcalcium enthielt 0,88 % Kieselsäure als Verunreinigung.

Prüfung der Penfield'schen Methode mit reinem Fluorcalcium.

Die Versuche wurden genau in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

Wir fanden in drei Versuchen folgende Werte:

	Angewandt CaF_2 (rein)	Verbraucht $^1/_{10}$ n-NaOH	Gefunden CaF_2	Entsprechend CaF_2
	g	*cc*	*g*	%
1.	0,0988	8,42	0,0985	99,69
2.	0,1052	8,95	0,1047	99,52
3.	0,1054	8,95	0,1047	99,34

Mittel = 99,52

Wir fanden also 99,52 % des angewandten Fluorcalciums wieder. Nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, erschien die interessante Abhandlung Daniels[1]), in welcher er zeigte, dass es nur durch Erhitzen der Schwefelsäure bis zum Sieden möglich sei, die letzten Spuren des Fluors in Fluorsilizium überzuführen; so erklärt sich unser Verlust von 0,48 %. Diese Menge ist aber so klein, dass sie für den vorliegenden Zweck völlig vernachlässigt werden kann.

Nachdem wir uns von der Brauchbarkeit der Penfield'schen Methode überzeugt hatten, führten wir noch einen Versuch mit einer Fluornatriumlösung aus. 100 *cc* dieser Lösung, enthaltend 0,0980 *g* Fluornatrium, entsprechend 0,0909 *g* CaF_2, wurden mit 3 *cc* $^2/_1$ N.-Sodalösung alkalisch gemacht, mit einem Überschuss von Calciumchlorid gefällt, der Niederschlag filtriert, getrocknet, 20 Minuten über einem

[1]) loc. cit.

Bunsenbrenner geglüht, im Achatmörser mit $1^1/_2$ *g* Quarzpulver verrieben und, wie auf Seite 494 beschrieben, in den Zersetzungsapparat gebracht, noch $1^1/_2$ *g* Seesand zugefügt und die Bestimmung ausgeführt.

Angewandt CaF_2 *g*	Verbraucht $^1/_{10}$ n-NaOH *cc*	Gefunden CaF_2 *g*	Entsprechend CaF_2 %
0,0909	7,77	0,0910	100,10

Dass wir in diesem Versuche etwas zu viel Fluor fanden, hat wohl seinen Grund darin, dass es uns nicht gelang, durch Glühen des Gemisches von Calciumfluorid und Calciumkarbonat die Gesamtmenge des Kohlendioxydes auszutreiben, oder es hatte vielleicht der Kalk beim Verreiben mit dem Quarzpulver ein wenig Kohlendioxyd aus der Luft aufgenommen. Diese Kohlendioxydmenge gelangt nun bei der Zersetzung mit Schwefelsäure in die Péligotröhre und wird, da Cochenille gegen Kohlensäure nicht ganz unempfindlich ist, zum Teil durch Natronlauge titriert, wodurch das Resultat etwas zu hoch ausfällt. In Anbetracht der sonstigen Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Fluors in Flüssigkeiten muss dieses Resultat jedoch als befriedigend angesehen werden. Mit dieser Methode ausgerüstet, war die Möglichkeit gegeben, das Fluor in Bier mit Genauigkeit zu bestimmen, aber ehe wir diese Aufgabe in Angriff nahmen, mussten wir uns zunächst durch besondere Versuche überzeugen, ob die Resultate durch die Gegenwart der Phosphorsäure irgendwie beeinträchtigt würden. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Natriumfluorid und Na_2HPO_4 bereitet und hierin das Fluor nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

Wir führten gemeinschaftlich mit Herrn Rieter, Assistent des städtischen Laboratoriums Zürich, folgende zwei Bestimmungen aus:

	Angewandt NaF *g*	Verbraucht $^1/_{10}$ n-NaOH *cc*	Gefunden NaF *g*	Entsprechend NaF %
1.	0,0735	5,18	0,0654	89,01
2.	0,1821	13,45	0,1697	93,19

Das zu diesen Versuchen verwendete Fluornatrium befand sich mit 0,5 *g* $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ in 100 *cc* Wasser gelöst, die Lösung wurde mit 3 *cc* $^2/_1$ N.-Sodalösung versetzt und dann mit überschüssigem Calciumchlorid gefällt; im übrigen wurde wie auf Seite 494 verfahren.

Anfangs konnten wir uns den enormen Verlust an Fluor gar nicht erklären, endlich aber kamen wir auf die Idee, es könnte vielleicht bei der Fällung mit Chlorcalcium die Phosphorsäure zum Teil im Nieder-

schlag als sekundäres Calciumphosphat enthalten sein, das dann beim Glühen des Niederschlages behufs Zerstörung des Calciumkarbonates zersetzend auf das Calciumfluorid einwirken müsste:

$$2\,CaHPO_4 + CaF_2 = Ca_3P_2O_8 + 2\,HF.$$

Wenn dies wirklich die Ursache des Fluorverlustes war, so musste sie leicht beseitigt werden können, durch Versetzen der phosphathaltigen Natriumfluoridlösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion vor dem Fällen mit Calciumchlorid; denn in diesem Falle müsste das ausfallende Gemisch von Calciumfluorid, Calciumkarbonat und Calciumphosphat, das letztere als tertiäres Salz enthalten, welches beim Glühen ohne Wirkung auf das Fluorid sein würde.

Die folgenden Versuche beweisen, dass unsere Vermutung richtig war. 100 *cc*, enthaltend 0,0980 *g* Natriumfluorid und 0,5 *g* $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$, wurden mit 8—10 *cc* $^2/_1$ N.-KOH und 3 *cc* $^2/_1$ N.-Sodalösung versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuss von Calciumchlorid gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert, geglüht, mit $1^1/_2$ *g* Quarz und $1^1/_2$ *g* Seesand gemischt und mit Schwefelsäure zersetzt.

Wir fanden in zwei Versuchen:

	Angewandt NaF *g*	Verbraucht $^1/_{10}$n-KOH *cc*	Gefunden NaF *g*	Entsprechend NaF %
1.	0,0980	7,61	0,0961	98,06
2.	0,0980	7,64	0,0963	98,27
				Mittel = **98,16** NaF

Das Resultat war also bedeutend besser, und auch wenn der Verlust immer noch 1,84 % des angewandten Fluors beträgt, so musste man das Resultat in Anbetracht der verschiedenen nicht zu vermeidenden Fehlerquellen beim Fällen, Glühen des Niederschlages, Mischen mit dem Quarzpulver et cetera als befriedigend ansehen.

Herr Stadtchemiker Dr. Holzmann hatte die Freundlichkeit diese Methode in seinem Laboratorium prüfen zu lassen, wobei er zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte wie wir.

Bestimmung des Fluors in Bier nach der modifizierten Methode von Penfield.

Es wurden je 100 *cc* Bier, welches sich als fluorfrei erwiesen hatte, mit gewogenen Mengen reinen Fluornatriums versetzt, mit wechselnden Mengen Kalilauge alkalisch gemacht, 2 *cc* $^2/_1$ N.-Sodalösung hinzugefügt

und mit einem Überschuss von Calciumchlorid bei Siedehitze gefällt, die Lösung noch 5 Minuten im Sieden erhalten, der Niederschlag abfiltriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, getrocknet und geglüht. Trotz des gründlichen Auswaschens verblieben stets kleine Mengen organischer Substanzen im Niederschlag, wie dies an der geringen Verkohlung des Niederschlages zu erkennen war. Das Erhitzen wurde daher stets bis zum Abbrennen der Kohle fortgesetzt; doch gelang es mir meistens nicht, sie vollständig zu entfernen, was auch ohne Belang war, denn die geglühte Kohle entwickelte, wie ich mich durch blinde Versuche überzeugte, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 140 ° C. keine Spur von Schwefeldioxyd. Die geglühte, meist graue Masse wurde hierauf im Achatmörser mit $1^1/_2$ *g* ausgeglühtem Quarzsand innig verrieben, die Mischung mit noch $1^1/_2$ *g* Seesand in den Zersetzungsapparat gebracht und wie oben zersetzt. Jeder Versuch dauerte $5^1/_2$—6 Stunden.

	Angewandt NaF *g*	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-NaOH *cc*	Gefunden NaF *g*	Entsprechend NaF %
1.	0,0994	7,52	0,0950	95,57
2.	0,0981	7,23	0,0912	92,96
3.	0,0976	7,25	0,0914	93,65
4.	0,0983	7,27	0,0916	93,18
5.	0,0982	7,39	0,0932	94,91
6.	0,0980	7,25	0,0914	93,27
				Mittel = **93,92** NaF

Wir fanden rund 94 % des angewandten Fluors.

Eine andere Reihe von Versuchen wurde nach derselben Methode ausgeführt, nur wendeten wir als Zersetzungsgefäss nicht die oben beschriebene U-Röhre, sondern ein kleines Erlenmeyer-Kölbchen an.

	Angewandt NaF *g*	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-KOH *cc*	Gefunden NaF *g*	Entsprechend NaF %
1.	0,1007	7,66	0,0967	96,03
2.	0,0979	7,49	0,0945	96,53
3.	0,0983	7,24	0,0914	92,98
4.	0,0976	7,16	0,0903	92,52
5.	0,1011	7,27	0,0916	90,60
6.	0,0999	7,45	0,0941	94,19
				Mittel = **93,81** NaF

Wir erhielten also auch hier im Mittel zirka 94 % des angewandten Fluors, aber die Differenz zwischen den einzelnen Versuchen war bei dieser Anordnung des Apparates grösser als bei der obigen; die grösste Differenz betrug 5,93 % gegen 2,61 %. Der Verlust von rund 6 % Fluor konnte, wie die früheren Versuche auf das deutlichste beweisen, nicht verursacht worden sein durch eine mangelhafte Zersetzung des Calciumfluorides durch die Schwefelsäure; er musste vor dem Einführen des Niederschlages in den Zersetzungsapparat stattgefunden haben, und zwar musste dies beim Glühen des Niederschlages behufs Zerstörung der organischen Substanzen geschehen sein, wie folgende Versuche lehrten.

Es wurden 100 *cc* fluorfreies Bier mit einer gewogenen Menge Fluornatrium, 1 *g* Natriumkarbonat und $^1/_2$ *g* Salpeter versetzt und die Lösung im Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Die Schale samt Rückstand wurde hierauf in einer Muffel sehr langsam und vorsichtig auf dunkle Rotglut gebracht, bis die organische Substanz zerstört war. Es wurde aber das Erhitzen in den verschiedenen Versuchen verschieden weit getrieben; bald bis zum völligen Wegbrennen der Kohle, bald nur bis zur Verkohlung. Die veraschte Masse wurde hierauf mit Wasser erschöpfend extrahiert und das Fluor in dieser Lösung nach der auf Seite 476 beschriebenen Methode gravimetrisch bestimmt. Probe 1 wurde mit Wein, die übrigen mit Bier ausgeführt.

Da sowohl der Wein wie das Bier calciumhaltig waren, so musste bei allen Versuchen eine geringe Menge des Fluors als Fluorcalcium im Rückstande verbleiben und somit einen Verlust bedingen. Aber da zu allen Versuchen, ausgenommen No. 1, das gleiche Bier und die gleiche Menge desselben verwendet worden war, so müsste dieser Fehler bei allen Proben der gleiche sein. Starke Schwankungen bei den einzelnen Versuchen konnten also nur bedingt werden durch Verlust an Fluor während der Veraschung des organische Substanzen enthaltenden Rückstandes, und zwar mussten diese Schwankungen weit erheblicher sein, als dies der Fall war bei den auf Seite 500 angeführten Versuchen, weil es sich dort nur um geringe Mengen im Niederschlag verbliebener organischer Substanz handelte, während bei den unten folgenden Versuchen die gesamte organische Substanz von 100 *cc* Wein oder Bier in Reaktion trat.

	Angewandt CaF_2	Gefunden CaF_2	Entsprechend CaF_2	Verlust
	g	*g*	%	%
1.	0,0585	0,0518	88,55	11,45
2.	0,0508	0,0472	92,91	7,09
3.	0,0508	0,0467	91,93	8,07
4.	0,0536	0,0487	90,86	9,14
5.	0,0558	0,0519	93,01	6,99
6.	0,0050	0,0025	50,00	50,00
7.	0,0040	0,0035	87,50	12,50
8.	0,0060	0,0058	96,66	3,34

Bei den Versuchen 1 und 6 wurde die Substanz bis zur dunklen Rotglut in der Muffel erhitzt. Der wässerige Auszug war vollständig farblos, Bei den Versuchen 2—5 und 7—8 wurde der Eindampfrückstand nur bis zur Verkohlung der organischen Substanz erhitzt; der wässerige Auszug war dunkelbraun gefärbt, wurde aber beim Fällen der Phosphorsäure mittels Silbernitrats vollständig klar.

Wie man sieht, traten durch Erhitzen des fluorhaltigen Eindampfrückstandes von Wein und Bier ganz erhebliche Verluste an Fluor ein. und zwar verschieden, je nach der Art und Dauer des Erhitzens, was auch erklärt, weshalb die auf Seite 501 erhaltenen Resultate um zirka 6 % zu niedrig ausfielen. Vorderhand glauben wir nicht, dass man bei der Bestimmung des Fluors im Biere nach irgend einer anderen Methode genauere Resultate wird erwarten dürfen.

Dass die oben konstatierten Verluste an Fluor nur dem Glühen des Fluorides mit organischen Substanzen, und nicht etwa dem Eindampfen der Lösung im Wasserbade, zuzuschreiben sind, beweisen folgende zwei Versuche, bei welchen 100 *cc* Fluornatriumlösung, die mittels Natriumkarbonats schwach alkalisch gemacht worden waren, im Wasserbade zur Trockne verdampft und nun wieder mit Wasser aufgenommen worden waren. Das Fluor wurde als Calciumfluorid bestimmt.

	Angewandt NaF	Gefunden NaF	Entsprechend NaF
	g	*g*	%
1.	0,0980	0,0985	100,51
2.	0,1095	0,1091	99,64

Es war somit durch das Eindampfen der wässerigen Lösung von Natriumfluorid kein Verlust an Fluor eingetreten.

Qualitative Prüfung verschiedener Biersorten auf Fluorgehalt.

Es wurden nun, unter jeweiliger Anwendung von 100 *cc* Bier, eine Anzahl von Bierproben nach der Methode von Brand auf einen etwaigen Fluorgehalt geprüft, doch war in keiner der untersuchten Biersorten auch nur die leiseste Spur von Fluor zu entdecken. Da diese Methode 1 *mg* CaF_2, entsprechend 0,5 *mg* Fluor in 100 *cc* Bier mit Sicherheit nachzuweisen gestattet, so enthielten die untersuchten Bierproben gar kein oder weniger als 0,5 *mg* Fluor pro 100 *cc*, das heisst weniger als 0,5 *g* pro Hektoliter. Erhielte man nach der Methode von Brand bei Anwendung von 100 *cc* Bier eine deutliche Reaktion auf Fluor, so würde dies mit grösster Wahrscheinlichkeit auf einen Fluorzusatz hinweisen. Die untersuchten Bierproben waren:

A. Spatenbräu, München.
B. Klosterbräu, München.
C. Bürgerbräu, München.
D. Urquell, Pilsen.
E. Kulmbach, Kulmbach.
F. Schönthaler Lagerbier, Winterthur.
G. Brauerei Uetliberg, Zürich.
H. Brauerei Wädensweil, Zürich.
J. Gambrinusbräu, Zürich.

Zum Schlusse möchten wir unsere Erfahrung über die

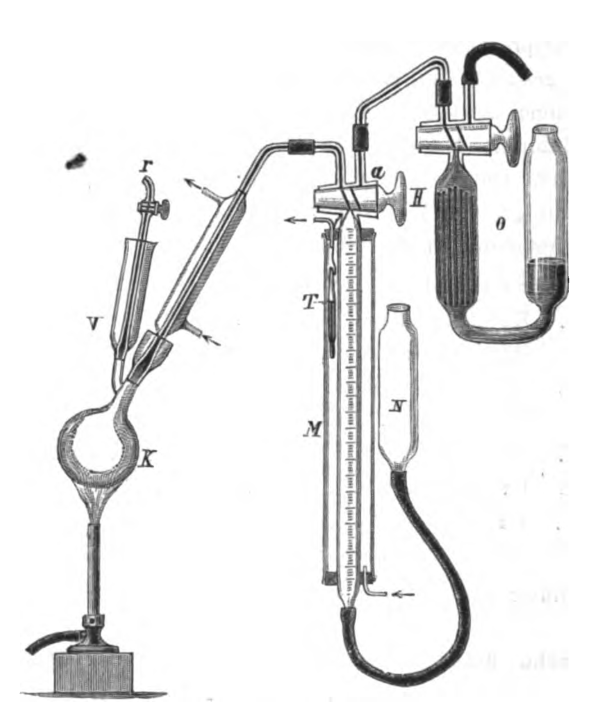
gasvolumetrische Bestimmung des Fluors nach der Methode von Hempel-Oettel

mitteilen, obwohl wir ihre Anwendbarkeit auf Wein- und Bier-Analysen nicht geprüft haben.

Eine gewogene Menge reines und sehr fein pulverisiertes Calciumfluorid wurde mit 3 *g* fein pulverisiertem und ausgeglühtem Quarzpulver in den Zersetzungskolben K (Figur 37) gebracht. Hierauf wurde der Kolben K durch Senken des Niveaurohrs N, bei offenem Hahn H, Schliessen des letzteren und Austreiben der ausgepumpten Luft durch a, das zu Anfang des Versuches nicht mit der Orsatröhre O in Verbindung steht, evakuiert. Dieses Auspumpen wird vier- bis fünfmal wiederholt. Nun lüftet man das eingeschliffene Rohr r und lässt zirka 30 *cc* konzentrierte Schwefelsäure, die zuvor, um jede Spur von etwa darin enthaltener organischer Substanz zu zerstören, mit etwas Schwefelblumen erhitzt worden war,

in den Apparat treten und erhitzt, bei geschlossenem Hahne H, bis zum Sieden. Anfangs schäumt die Schwefelsäure stark, aber nach kurzem Sieden verschwindet der Schaum gänzlich.

Fig. 37.



Nun entfernt man die Flamme und schüttelt den Kolben, was auch während des Kochens häufig geschehen muss, bis die Schwefelsäure abgekühlt ist. Jetzt öffnet man den Hahn H und drängt das gebildete Fluorsilizium durch vorher zum starken Rauchen erhitzte und im Exsikkator abgekühlte Schwefelsäure, die man durch Lüften des Rohres r in den Apparat eintreten lässt. Sobald die Schwefelsäure den Hahn H erreicht, wird dieser geschlossen, das im Messgefäss M befindliche Gasvolum durch passende Einstellung des Niveaurohres N auf Atmosphärendruck gebracht, das Volumen abgelesen und ebenso Temperatur und Barometerstand. Hierauf treibt man das Gas in die mit Wasser gefüllte Orsatröhre, wodurch das Siliziumfluorid vollständig absorbiert wird. Das restierende Gas führt man in das Messgefäss

zurück, bestimmt dessen Volum, welches, von der vorigen Ablesung abgezogen, das Volum des entwickelten Fluorsiliziums angibt.

Wir fanden:

	Angewandt CaF_2 g	Berechnet SiF_4 cc	Gefunden SiF_4 cc	Entsprechend CaF_2 %
1.	0,1082	15,53	13,31	85,70
2.	0,0942	13,52	13,00	96,15
3.	0,1017	14,59	12,72	87,18
4.	0,0973	13,96	10,30	73,78
5.	0,1090	15,64	12,17	77,81
6.	0,0975	13,99	12,64	90,35

Mittel = 85,16 % CaF_2

Die Resultate fielen sämtlich bedeutend zu niedrig aus. Beim Erhitzen der Schwefelsäure bildete sich im unteren Teile des Kühlers ein weisses Sublimat, welches, sobald die kalte Schwefelsäure beim Verdrängen des Fluorsiliziums aus dem Kolben in die Bürette damit in Berührung kam, reichlich Gasblasen entwickelte. Da aber alles Gas in die Bürette verdrängt wurde, so glaubten wir die zu niedrigen Resultate auf die Absorption des Fluorsiliziums durch die Schwefelsäure zurückführen zu können, allein diese Annahme erwies sich als irrig, denn ein gemessenes Volum Fluorsilizium veränderte sich sogar nach 24stündigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure nicht.

Der Fehler musste also durch jenes rätselhafte Sublimat, das sich im unteren Teile des Kühlers angesammelt hatte, bedingt sein. Die Tatsache, dass das Sublimat beim Behandeln mit der konzentrierten Schwefelsäure unter etwas weniger als Atmosphärendruck Fluorsilizium entwickelte, führte uns auf den Gedanken, das Sublimat müsse eine beständigere Fluor-Siliziumverbindung als SiF_4 sein, welche sich nur unter starkem Minderdruck bilde. Wir wiederholten daher die Versuche, indem wir die Zersetzung fast bei Atmosphärendruck ausführten, was leicht erreicht wurde durch Offenlassen des Hahnes H während des ganzen Versuches und Regulierung des Druckes durch passende Einstellung des Niveaurohres N. Das Quecksilberniveau im Rohre N wurde während der ganzen Versuchsdauer um zirka 2 *cm* tiefer gehalten als im Messgefäss M.

	Angewandt CaF_2 g	Berechnet SiF_4 cc	Gefunden SiF_4 cc	Entsprechend CaF_2 %
1.	0,0146	2,09	2,08	99,52
2.	0,0159	2,28	2,34	102,63
3.	0,0442	6,34	6,32	99,68
4.	0,0723	10,38	10,29	99,13
5.	0,0947	13,59	13,45	98,97
				Mittel = **99,99** CaF_2

Wie man aus dieser Versuchsweise ersieht, erhält man nach der Methode von Hempel-Oettel nur dann brauchbare Resultate, wenn die Zersetzung etwa bei Atmosphärendruck ausgeführt wird. Wird die Zersetzung unter starkem Minderdruck vorgenommen, so entsteht eine Fluor und Silizium enthaltende Verbindung, welche sich im oberen Teile des Apparates kondensiert und welche durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure nicht quantitativ Fluorsilizium abspaltet. Ist vielleicht dieser kondensierbare Körper ein Siliziumoxyfluorid? Darüber müssen spätere Versuche entscheiden.

Zürich, chemisch-analytisches Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums.

Über eine oxydimetrische Bestimmung von Chrom und Eisen neben einander.

Von

B. Glasmann.

Cl. Zimmermann[1]) hat experimentell bewiesen, dass die Chromisalze durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure zu Chromoxydulsalzen reduziert werden. Zur quantitativen Bestimmung des Reduktionsproduktes bediente sich Zimmermann einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Wirkungswerte, indem er zu einer überschüssigen Menge der letzteren die reduzierte Lösung hinzugab und den Überschuss des Permanganats durch eine Ferrosulfatlösung ermittelte. Diese Methode empfahl Zimmermann, da sie sehr scharfe Resultate liefert, zur Bestimmung von Chromverbindungen, »vorausgesetzt, dass man nicht zu grosse Mengen derselben anwendet, da in diesem Falle die Endreaktion

1) Liebig's Annalen **213**, 322 (1882).

— die Erkennung eines kleinen Überschusses von Permanganat — wegen der starken Färbung der Flüssigkeit schwierig zu beobachten ist; die zu analysierende Verbindung darf höchstens 0,05 *g* Cr_2O_3 enthalten.« Des weiteren werden, wie bekannt, Eisenoxydsalze durch schweflige Säure zu Eisenoxydulsalzen reduziert, wogegen die Chromiverbindungen keine Veränderung erleiden. Gestützt nun auf dieses verschiedene Verhalten des Chroms und Eisenoxyds den angegebenen Reduktionsmitteln gegenüber, lässt sich die Bestimmung der beiden Oxyde neben einander nach folgender Methode ausführen. Die in einem mit einem Bunsenventil versehenen Kölbchen befindliche Lösung des zu untersuchenden Objekts, welches nicht mehr als 0,05 *g* Cr_2O_3 enthalten darf, versetzt man mit schwefliger Säure, verjagt den Überschuss der letzteren durch Sieden unter Einleitung von Kohlensäure, titriert nach dem Erkalten mit Permanganat und ermittelt hierdurch den Eisengehalt. Die wieder oxydierte Lösung versetzt man mit Schwefelsäure und Zink, erwärmt auf dem Sandbade, bis die Flüssigkeit eine konstante, rein himmelblaue Farbe angenommen hat, was auf eine vollständige Reduktion des Chromisalzes zu Chromosalz deutet, und oxydiert wieder mit einer Permanganatlösung nach der oben erwähnten Zimmermann'schen Methode.

Aus der Differenz der bei den Titrationen verbrauchten Kaliumpermanganatmengen ergibt sich der Chromgehalt.

Die Gleichungen, die dieser Methode zu Grunde liegen sind folgende.

I. Reduktion:

a) $Cr_2O_3 + Fe_2O_3 + SO_2 = SO_3 + 2FeO + Cr_2O_3$

b) $Cr_2O_3 + 2FeO + H_2 = 2CrO + 2FeO + H_2O$

II. Oxydation:

$$Cr_2O_3 + 2FeO + O = Fe_2O_3 + Cr_2O_3$$
$$2CrO + 2FeO + O_2 = Cr_2O_3 + Fe_2O_3$$

Analytische Belege.

Zur Prüfung der Methode dienten Lösungen von Chrom und Eisenalaun, deren Gehalt folgender war:

1 *cc* Ammoniumferrisulfatlösung = 0,01574 *g* Fe_2O_3
1 *cc* Kaliumchromisulfatlösung = 0,00487 « Cr_2O_3.

1 *cc* Kaliumpermanganatlösung = 0,0003446 *g* O
1 *cc* Ferrosulfatlösung = 1,30 *cc* Permanganatlösung.

Titrationstabelle.

Angewandt				Verbraucht	Verwendet	Verbraucht	Berechnet	Gefunden	
Fe-Lösung in *cc*	Fe_2O_3 in *g*	Cr-Lösung in *cc*	Cr_2O_3 in *g*	zur Titration 1 $KMnO_4$-Lösung in *cc*	zur Titration 2 $KMnO_4$-Lösung in *cc*	Ferrosulfat-Lösung zur Rücktitration in *cc*	$KMnO_4$-Lösung zur Titration 2 in *cc*	Fe_2O_3 in *g*	Cr_2O_3 in *g*
10	0,1574	10	0,0487	45,57	66,25	4,60	60,26	0,1570	0,0484
10	0,1574	10	0,0487	45,62	65,65	4,08	60,34	0,1572	0,0485
20	0,3148	20	0,0974	91,30	126,05	3,92	120,95	0,3145	0.0977
20	0,3148	10	0,0487	91,39	111,25	3,97	106,08	0,3149	0,0484
5	0,0787	5	0,0244	22,72	35,29	3,92	30,19	0,0783	0,0246

Ich glaube, dass die hier angegebene Methode bei der Analyse von Chromeisenstein und Chromeisenlegierungen gute Dienste leisten kann.

Odessa, Privatlaboratorium.

Filtrirstativ.

Von

G. Iliovici.

Das Stativ (Figur 38) ist aus Messing gefertigt und mit 6 beweglichen Trichterhaltern a versehen, welche sich an dem mit 6 Stäben

Fig. 38

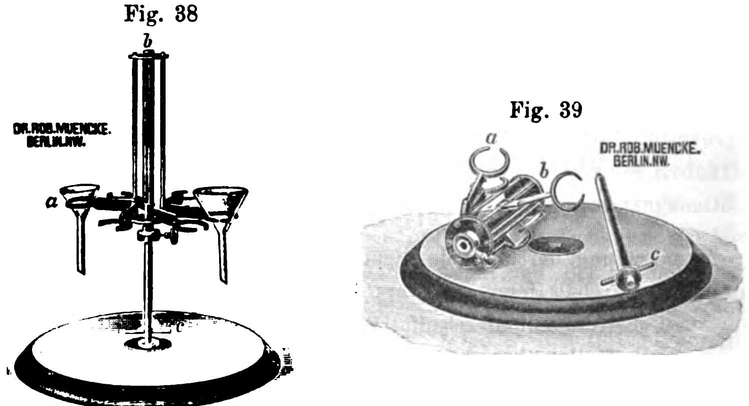


Fig. 39

versehenen Rohre b sowohl mit Leichtigkeit hoch und niedriger stellen, als auch nach der Seite drehen lassen. Die mit Scharnieren versehenen

Trichterhalter a haften infolge ihrer eigentümlichen Form ohne jede Schraube fest an den Stäben, sind aber trotzdem leicht zu bewegen, so dass sich die Substanzen gleichzeitig in verschieden hohe Gläser filtrieren lassen. Die Halter sind mit Ausschnitten versehen, um die Trichter seitlich einführen zu können.

Besonders eignet sich das Stativ auch für die Reise, da es, wie Figur 39 zeigt, vollständig auseinander genommen werden kann, die Einzelstücke nicht länger als 20 *cm* werden und alle Trichterhalter aneinander geklappt werden können, so dass es sehr wenig Platz einnimmt. Der runde Eisenfuss ist mit eingelegter matter Milchglasplatte (für Bleistiftnotizen) versehen

Das Filtrierstativ ist gesetzlich geschützt und von der Firma Dr. Rob. Muenke, Berlin NW., Luisenstrasse 58 zu beziehen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Zur Molekulargewichtsbestimmung. E. Beckmann[1]) hat in einer ausführlichen Abhandlung eine ganze Reihe von Neuerungen an den Apparaten und Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts angegeben.

Zur Ausführung der Siedemethode empfiehlt Beckmann neuerdings den in Figur 40, Seite 510, abgebildeten Dampfstromapparat für Rückdestillieren in den Siedemantel und das Siederohr. Ein Vergleich mit dem früher beschriebenen Apparat[2]) lässt viele wesentliche Verbesserungen erkennen.

An dem mit einer Skala versehenen Siederohr A befinden sich zwei Ansätze, t_1 zum Einführen der Substanz, t_2 zur Verbindung mit dem Rückflusskühlrohr K; an das Siederohr ist der Siedemantel G angeschmolzen. Durch das unten ausgefranste Dampfeinleitungsrohr D gelangt der im Siedemantel entwickelte Dampf bis nahe auf den flachen

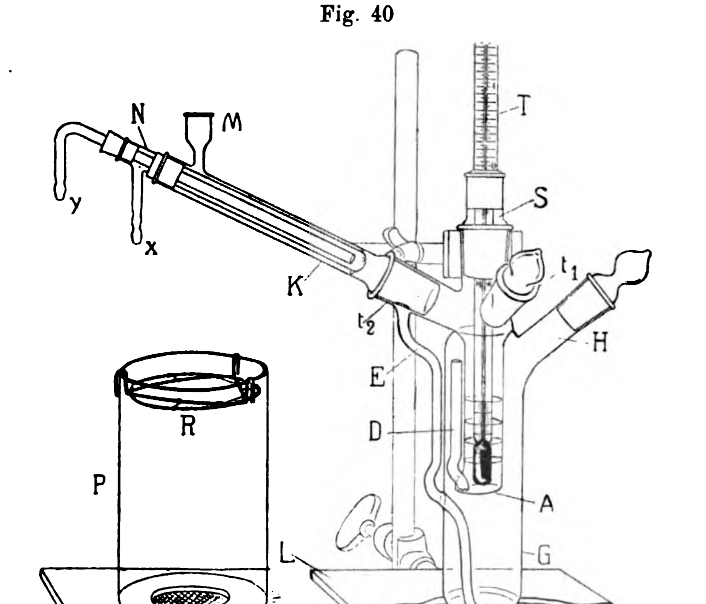
1) Zeitschrift f. physikal. Chemie **44**, 161 (1903).

2) Diese Zeitschrift **42**, 297.



Boden des Siedegefässes, wo er sich teilweise kondensiert; weiterhin gelangt er in das Rückflusskühlrohr und wird am Innenkühler N, dessen

Fig. 40



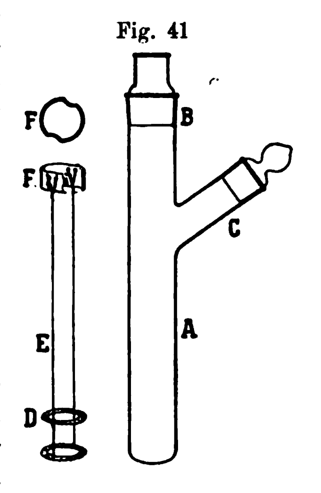
Wasserab- und Zufluss durch die Rohrstutzen x und y geschieht, vollständig verflüssigt. Die entstandene Flüssigkeit wird nach Belieben durch das Rohr E (entsprechend der Abbildung) in den Siedemantel, oder, nach Drehung von K, in das Siederohr direkt zurückgeführt. Durch den seitlichen Ansatz H wird der Siedemantel mit Flüssigkeit beschickt. E dient beim Rückdestillieren in den Siedemantel als Sicherheitsrohr, indem es ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus A nach G verhindert; beim Rückdestillieren in das Siederohr wird ein Zurücksteigen durch Öffnen von H vermieden; hierdurch wird auch eine bequeme Niveaueinstellung und Ablesung des Volumens am Siederohr ermöglicht. Den Ausgleich mit dem Atmosphärendruck führt der an dem Rückflussrohr K angebrachte seitliche Ansatz M herbei.

Um dem Thermometer T stets dieselbe Stellung im Siederohr zu geben, ist es in einem eingeschliffenen Hohlstöpsel S mit Asbestpapier befestigt. Der Siedemantel steht in einem Ausschnitt der Asbestpappe L auf einem Drahtnetz. Um äussere Abkühlung zu vermeiden, wird der Apparat von dem Luftmantel P umgeben, der bis über das Dampfeinleitungsrohr hinausreicht; ein eingehängtes Dreieck R verhindert das Herabfallen des Asbestes, der zum Abschluss nach oben verwendet wird. Bei Flüssigkeiten, die unter 100—130° sieden, ist der Luftmantel gewöhnlich zu entbehren.

In bezug auf zwei etwas einfachere Modifikationen dieses Apparates, sowie in betreff der Einzelheiten bei Ausführung eines Versuchs verweise ich auf Beckmann's Originalabhandlung, in der auch die neuere, auf die Ausbildung der Methode bezügliche Literatur angegeben ist, sowie auf eine frühere Abhandlung [1]) desselben Verfassers.

Zur Ausführung der Gefriermethode [2]) benutzt Beckmann schon seit längerer Zeit einen Apparat mit elektromagnetischem Rührer [3]). Derselbe ermöglicht ein bequemes Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen, indem er die Luftfeuchtigkeit ausschliesst, und bürgt durch mechanisches, gleichmäfsiges Rühren für die Konstanz der Resultate. Trotz alledem hat sich das Verfahren bislang noch nicht recht eingebürgert. Gestützt auf die mit dem Apparat gemachten, günstigen Erfahrungen empfiehlt der Verfasser den Apparat neuerdings.[4]) Er beschreibt die inzwischen angebrachten Änderungen und Neuerungen, durch die er den Apparat handlicher und auch billiger gestaltet hat.

Fig. 41



Rührer und Gefrierröhre sind in Figur 41 abgebildet. Der Rührer besteht in seinem unteren Teile aus zwei Platindrähten E, die mit den Rührringen D verschweisst sind; die nach oben etwas dünner ausgezogenen Drähte sind an einem emaillierten Eisenring F befestigt.

Figur 42 zeigt uns den Gefrierapparat mit elektro-magnetischem Rührer und neuem Metronom. Als Stromquelle dient der Akkumulator A; eben so gut lässt sich ein Chrom-

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **40**, 149 (1902); siehe auch diese Zeitschrift **42**, 297.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 42.
[3]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **21**, 240 (1896).
[4]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **44**, 169 (1903).

säureelement, ein Trockenelement oder eine Gülcher'sche Thermosäule benutzen. Bei 2 Volt sind 2—$2^1/_2$ Ampère erforderlich.

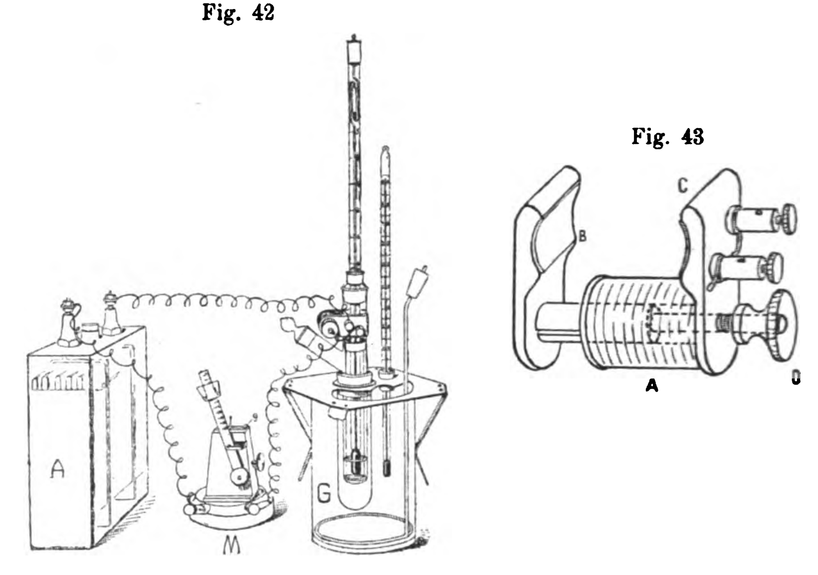


Fig. 42

Fig. 43

Der elektrische Strom führt von der Stromquelle zum Elektromagneten (Figur 43), der mit den Polschuhen B und C an dem Gefrierrohr G (Figur 42) befestigt ist. Bewegung und Feststellung geschieht durch die Schraubenmutter D. Von dem Elektromagneten wird der Strom zu dem als Stromunterbrecher dienenden Metronom, von dort zur Stromquelle zurückgeleitet. Durch eine Öffnung im Deckel des Metronoms ist ein mit der Feder f verbundener Stift hindurchgeführt, der vom Exzenter der Pendelachse auf und nieder bewegt wird. Bei jedesmaliger Berührung von f und g tritt Stromschluss ein, der Elektromagnet tritt in Wirksamkeit; der Eisenring mit dem daran befestigten Rührer wird angezogen und bei der nun folgenden Stromunterbrechung wieder losgelassen. Die Geschwindigkeit der Unterbrechungen, also auch des Rührens, lässt sich durch das Metronom regeln.

Sehr sinnreich und zweckmäfsig eingerichtet ist auch der Uhrwerkunterbrecher, den Figur 44 veranschaulicht. Das mit starker Feder versehene Triebrad a setzt das Laufrad b in Bewegung, dieses das Steigrad c, in welches der Anker d eingreift; an letzterem ist ein Stift angebracht, welcher beim Anheben die Federn f und g aneinander drückt; die letztere stellt den Stromschluss durch die Polklemme h her.

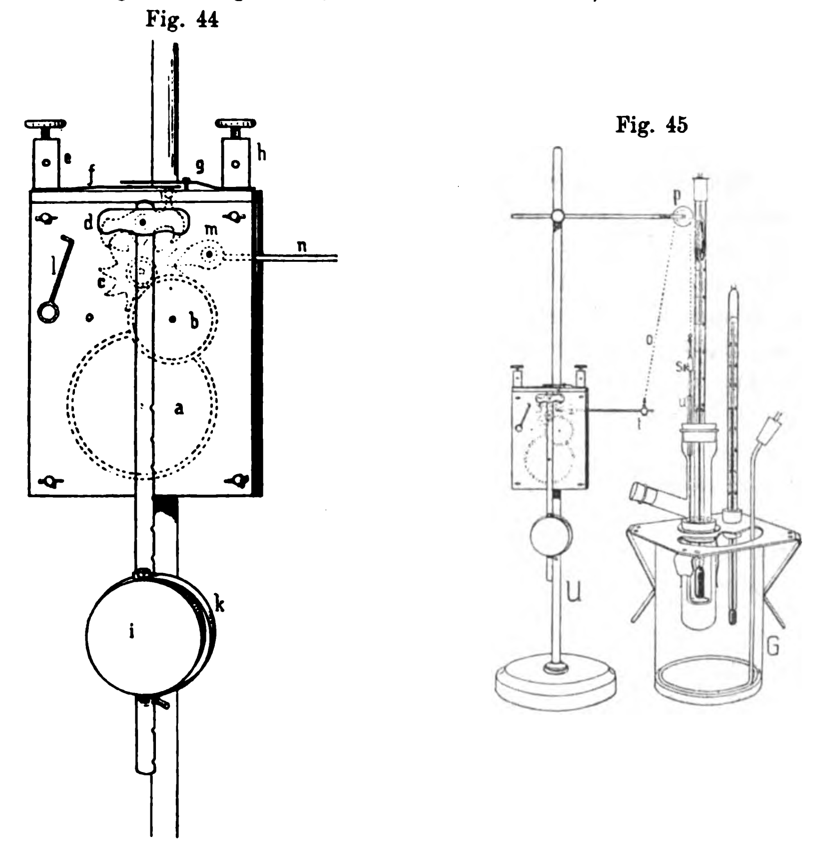
Bei der entgegengesetzten Bewegung des Ankers wird der Kontakt wieder aufgehoben. Das Tempo der Unterbrechungen wird durch Verschieben der Pendellinse i auf der Pendelstange bewirkt, wobei die Feder k in die Kerben der Stange eingreift und so ein genaues Einstellen auf eine bestimmte Geschwindigkeit ermöglicht. Zum Arretieren dient der Sperrhebel l.

Anstatt den Uhrunterbrecher zum Rühren mit Hilfe des Elektromagneten zu benutzen, kann man auch mit Hilfe desselben auf rein mechanischem Wege selbsttätig rühren.

Ein solcher Gefrierapparat für mechanischen Antrieb ist in Figur 45 abgebildet; aus ihr ist ersichtlich, dass der eben be-

Fig. 44

Fig. 45



schriebene Uhrwerkunterbrecher auch zum mechanischen Rühren Verwendung finden kann. Durch den Antrieb des Steigrades c (Figur 44)

wird der Hebelarm m gehoben, der Hebelarm n herabgedrückt. Durch die kleine Kette o, die über die Rolle p läuft, wird diese Bewegung zum Heben des Rührers benutzt; das Abgleiten des Hebelarmes vom Steigrad bewirkt sofort ein Fallen des Rührers. Die Hubhöhe wird durch Verschieben von t reguliert, während die Lösung der Schraube S den Rührer, der zur Vermeidung von Reibung das Glasrohr U passiert, frei macht.

Zur Einleitung des Gefrierens unterkühlter Flüssigkeit hat der Verfasser früher einen Impfstift, das heisst ein beiderseits offenes Glasrohr, in das man die betreffende Flüssigkeit einsaugte und dann gefrieren liess, benutzt. Durch Einführung eines solchen Röhrchens in die unterkühlte Flüssigkeit konnte das Gefrieren herbeigeführt werden. Da der Impfstift die Entfernung des Rührers voraussetzt, so eignet er sich nicht bei den eben besprochenen selbsttätigen Rührern. Für diese Fälle empfiehlt Beckmann folgendermafsen vorzugehen:

»Man benetzt in einem starkwandigen Probierrohr kleine runde Stickperlen von 2,5—3 *mm* Durchmesser aus Glas mit dem flüssigen Lösungsmittel, evakuiert eventuell, um die Fadenöffnung damit zu füllen, entfernt den etwaigen Überschuss desselben durch Abgiessen und kühlt nun im äussern Gefriergefäss, oder besser kräftiger in einem besondern Gefäss, das Lösungsmittel bis zum Erstarren ab. Zum Einimpfen werden mit einem Glasrohr, Glasstab oder Holzstab einige Perlen abgelöst und durch den Tubus des Gefrierrohrs in dieses eingeführt. Auch bei Substanzen, die unter Zimmertemperatur schmelzen, wird durch die Glaswand der Perle die in deren Fadenöffnung vorhandene geringe Menge fester Substanzen vor dem Schmelzen bewahrt. Man hüte sich vor Verunreinigung der Impfperlen mit Kältemischung oder Kühlflüssigkeit.«

Zur Ausführung der Versuche, sowohl mit elektromagnetischem wie mit mechanischem Rührer sind genaue Anweisungen gegeben, auf die ich hier verweisen muss. Sehr interessant sind auch des Verfassers Angaben über die Genauigkeit der Resultate und ihre Steigerung.

Über die Herstellung konstanter Aussentemperaturen werden folgende Angaben gemacht:

»An Stelle der äusseren Kühlflüssigkeit mit veränderlicher Temperatur können Kryohydrate mit konstanter Temperatur verwendet werden:

			Temperatur
Eis und	Alaun	0,47°	unter 0°
« «	Natriumsulfat	0,7°	
« «	Kaliumdichromat	1,0°	
« «	Kaliumsulfat	1,5°	
« «	Kupfersulfat Eisensulfat	2,0°	
« «	Kaliumnitrat	3,0°	
« «	Zinksulfat	5,0°	
« «	Strontiumsulfat	6,0°	
« «	Baryumchlorid	7,0°	

Das diese Mischungen enthaltende Gefäss wird (natürlich ohne Filzmantel) zweckmäfsig in ein grösseres gestellt, worin sich Kältemischung befindet, deren Temperatur einige Grade niedriger ist. Wie die Praxis lehrt, gewöhnt man sich übrigens leicht daran, auch ohne Anwendung von Kryohydrat die äussere Kühltemperatur innerhalb einiger Zehntelgrade konstant zu erhalten.«

Andrerseits wird die Kühlung mit flüssiger Luft empfohlen, für die der Verfasser auch eine Vorrichtung empfiehlt.[1])

Eine Besprechung der Kritiken über seinen Gefrierapparat von medizinischer Seite bildet den Schluss der interessanten Abhandlung.[2])

Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen gibt H. Hausrath[3]) an. Das Prinzip derselben besteht darin, dass man die Temperaturdifferenz zwischen einer Eiswassermischung einerseits und einer Mischung von Eis und Lösung andrerseits durch Thermoelemente, respektive die in diesen hervorgerufenen Ströme misst. Da eine Beschreibung des Apparats und der Arbeitsweise ohne genaue Angabe der Einzelheiten nicht durchführbar ist, begnüge ich mich mit dem Hinweis auf das Original.

---

[1]) Siehe diese Zeitschrift **43**, 39 und 239.

[2]) Die mechanischen Teile der Apparate sind unter Mitwirkung des Institutsmechanikers G. Hildebrandt von Mechaniker W. Petzold, Leipzig, Kleinzschocher, ausgeführt; dieser hat den Elektromagneten als Gebrauchsmuster angemeldet. Geliefert werden die Apparate ausser durch die Genannten durch Vermittlung der Firmen O. Pressler, Brüderstr. 39; F. O. R. Götze, Härtelstr. 4; F. Hugershoff, Carolinenstr. 13 in Leipzig, der Firma C. Richter, Berlin N., Johannisstr. 14/15, sowie der Firma Dr. Siebert & Kühn in Cassel.

[3]) Annalen d. Physik [4. F.] **9**, 522.

Eine mikroskopische Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten bringt G. Barger[1]) in einer vorläufigen Mitteilung in Vorschlag. Zu Grunde liegt die Tatsache, dass Lösungen von gleicher Dampftension — entstanden durch Auflösen zweier Substanzen in dem gleichen Lösungsmittel — im geschlossenen Raume ihre Volumina nicht mehr ändern, wenn der Raum mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigt ist; bei ungleicher Dampftension dagegen destilliert das Lösungsmittel aus der Lösung mit grösserer Dampftension in die mit geringerer Dampftension über.

Durch Vergleich mit einer Reihe eingestellter Lösungen einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht mit einer Lösung der zu untersuchenden Substanz kann deren Molekulargewicht ermittelt werden. Tropfen der zu vergleichenden Lösungen werden so in eine Kapillare gebracht, dass jeder Tropfen der einen Lösung sich zwischen Tropfen der andern Lösung befindet. Nachdem die Kapillare verschlossen worden ist, wird die Länge eines jeden Tropfens unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Mikrometers gemessen. Nach einem Tag wird die Messung wiederholt. Bei ungleicher Dampftension haben sich dann die Tropfen der einen Lösung vergrössert, die der andern verkleinert. Durch Anwendung der verschiedenen Lösungen erhält man schliesslich zwei Lösungen mit gleicher Dampftension, die Tropfen verändern sich nicht. Man findet so den annähernden Wert für das Molekulargewicht.

Die Methode, deren Fehlergrenze etwa 10 % betragen soll, wird wohl nur dann in Anwendung kommen, wenn aus irgend einem Grunde andere Methoden nicht herangezogen werden können.

Auf dem gleichen physikalischen Prinzip beruht die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch direkte Messung der Dampfdruckserniedrigung[2]), welche H. C. Biddle[3]) angibt. Sein Apparat besteht aus zwei gleich grossen Kölbchen, in welche mittels einer Schliffverbindung zwei Büretten eingesetzt sind, und die weiter durch Kapillarrohre je mit einem oberen Ende eines als Differentialmanometer dienenden, mit Olivenöl teilweise gefüllten U-rohres verbunden sind. Ein mit Hahn versehenes Verbindungsstück gestattet, die beiden Schenkel des Manometers oben entweder mit einander in Verbindung zu bringen oder

[1]) Proceedings Chem. Soc. **19**, 121; durch Chem. Centralblatt [5. F.] **7**, I, 1205.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 296.

[3]) American chemical Journal **29**, 241.

von einander abzuschliessen. Ebenso enthält das U-rohr in der unteren Biegung einen Hahn. Eines der von den Kölbchen zum oberen Ende des Manometers führenden Kapillarrohre ist mit einer Luftpumpe verbunden. Man bringt beide Kölbchen leer in einem Thermostaten auf bestimmte Temperatur, schliesst den unteren Hahn des Manometers, öffnet den oberen und evakuiert teilweise. Dann stellt man die Luftpumpe ab, schliesst den oberen und öffnet den unteren Hahn. Es muss das Öl dann in beiden Schenkeln gleich hoch stehen. Nun schliesst man beide Hähne, lässt aus den Büretten gleiche Volumina von einerseits Lösung, andererseits Lösungsmittel einfliessen, öffnet dann den unteren Hahn des Manometers und liest, wenn der Druck konstant geworden ist, den Stand der Flüssigkeit in beiden Schenkeln ab. Das Lösungsmittel soll mindestens einen 225 *mm* Quecksilber entsprechenden Dampfdruck besitzen, danach ist die Temperatur des Versuchs zu wählen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über das ätherische Öl aus den Blüten süsser Orangen oder Portugal-Neroliöl berichtet Eugène Theulier[1]). Es wurde als dunkelgelbes Öl durch einfache Destillation der Blüten süsser Orangen gewonnen und zeigte bei 23° eine Dichte von 0,860 und ein Drehungsvermögen von + 29° 30′. Durch fraktionierte Destillation des über Natriumsulfat getrockneten Öles erhielt man eine grosse Menge von Terpenen und von Produkten mit hohen Siedepunkten. Anthranilsäuremethylester liess sich nicht nachweisen, dagegen flüssiges d-Camphen, d-Limonen und d-Linalool.

Über eine neue Farbenreaktion des Äthylaldehyds, welche Louis Simon angegeben[2]), hat Enrico Rimini[3]) weitere Untersuchungen angestellt und gefunden, dass die Reaktion mit reinem Trimethylamin nicht eintrat. Ebenso erhielt man ein negatives Resultat, wenn man

1) Rev. génér. Chim. pure et appl. **5**, 140 (1902); durch Chemiker-Zeitung **26**, R. 126.

2) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **38**, 457 und **42**, 451.

3) Annali di Farmacoterapia 1899, S. 249; durch Pharm. Centralhalle **41**, 144.

eine Base verwandte, welche man erst aus Chlorhydrat durch Zusatz von Alkali frei machte. Weitere Versuche ergaben, dass Äthyl-, Propyl- und Isobutylamin keine Reaktion gaben, während die Sekundärbasen, wie Dimethylamin, welches ebenfalls aus Chlorhydrat dargestellt wurde, sofort sehr stark reagierten. Das gleiche Verhalten zeigten auch Piperidin, Coniin und Piperazin; mit Körpern dagegen, welche im Molekül eine NH- oder NH_2-Gruppe enthielten, trat die azurblaue Färbung wieder nicht ein. Da Diaminchlorhydrate ziemlich leicht Ammoniak verlieren und Imingruppen bilden, und da ferner Aminbasen, welche durch Reduktion von Cyanüren dargestellt sind, Iminbasen enthalten, so glaubt der Verfasser, dass die Reaktion durch die Beimengung von Iminen bedingt ist.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandteile.

Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zu bestimmen, gibt H. M. Gordin[1]) an.

Fast alle titrimetrischen Bestimmungsmethoden der Alkaloide leiden an dem Übelstand zu grosser Undeutlichkeit der Endreaktion, indem diese Körperklasse einerseits einen sehr schwach basischen Charakter besitzt und der Umschlag der Indikatoren daher nicht scharf eintritt, andererseits die Lösungen durch geringe Mengen fremder Stoffe, die den Alkaloiden anhaften, oft gefärbt sind und einen Farbenumschlag nicht erkennen lassen.

Um diesen Nachteil zu umgehen, hat schon Falières[2]) vorgeschlagen, die Titration mittels einer ammoniakalischen Kupferlösung auszuführen, wobei eine auftretende Trübung — Ausscheidung von Kupferoxyd — den Endpunkt anzeigt.

Im Verlauf seiner Arbeit über Alkaloidperjodide hat nun der Verfasser die Beobachtung gemacht, dass das Perjodid, wenn es aus saurer wässriger Lösung durch Jod-Jodkalium gefällt wird, auf jedes Molekül Alkaloid eine äquivalente Menge gebundener Säure enthält, dass also diese Perjodide sich nach folgender Formel zusammensetzen:

$$(Alk.HJ)_m . J_n.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 32, 2871; vergl. auch diese Zeitchrift 39, 203.

[2]) Diese Zeitschrift 40, 129.

Diese Erscheinung lässt sich dadurch erklären, dass sich das Alkaloid mit der Säure zuerst zu einem Salz verbindet, dann unter dem Einfluss von Jodkalium seine Säure gegen Jodwasserstoffsäure austauscht und dann erst, unter Aufnahme von Jod, als unlösliches Perjodid ausfällt:

1. $Alk. + HCl = Alk. HCl$.
2. $Alk. HCl + KJ = Alk. HJ + KCl$.
3. $m(Alk. HJ) + J_n = (Alk. HJ)_m . J_n$.

Auf diese Reaktion gründet nun Gordin seine azidimetrische Bestimmungsmethode.

Man löst das Alkaloid in einer bestimmten Menge eingestellter überschüssiger Salzsäure, fällt dasselbe durch ein neutrales Fällungsmittel, das Wagner'sche oder das Mayer'sche Reagens, füllt auf Volum und misst in einem aliquoten Teil des Filtrates den Überschuss der Säure zurück.

Wendet man Wagner's Reagens an, so entfärbt man das Filtrat vor der Titration durch einige Tropfen Thiosulfatlösung.

Das Filtrat enthält somit kein Alkaloid mehr, sondern nur freie Säure, welche sich mit Phenolphtaleïn als Indikator scharf zurücktitrieren lässt. Die Alkaloidfällung muss möglichst vollständig sein. Um zu erfahren, welches Reagens diesen Zweck am besten erfüllt, versetzt man eine Probe einer sehr verdünnten angesäuerten Alkaloidlösung mit überschüssiger Jod-Jodkaliumlösung, eine zweite Probe mit Kaliumquecksilberjodidlösung, filtriert und prüft die Filtrate mit den entgegengesetzten Fällungsmitteln.

Der Niederschlag wird in jedem Falle durch kräftiges Schütteln erst abgeschieden und dann erst durch Filtration getrennt.

Als Titerflüssigkeiten verwendet man am besten $^1/_{20}$ Normal-Salzsäure und $^1/_{20}$ Normal-Kalilauge und stellt dieselben auf das Alkaloid nach folgender Weise ein: 0,2 *g* reines, durch Erhitzen auf 120° entwässertes Morphin bringt man in ein Messkölbchen von 100 *cc* Inhalt, lässt 30 *cc* der Salzsäure hinzufliessen und fügt allmählich unter ständigem Schütteln einen Überschuss einer Jod-Jodkaliumlösung zu, welche etwa 10 *g* Jod und 15 *g* Jodkalium im Liter enthält. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit muss dunkelrot erscheinen. Man stellt nun die Flüssigkeit auf 100 *cc* ein, schüttelt nochmals kräftig durch und filtriert; 50 *cc* des Filtrats versetzt man zur Entfärbung mit einigen Tropfen Thiosulfatlösung und titriert die Säure bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit der eingestellten Kalilauge.

Aus dieser Stellung lässt sich nun berechnen, wie viel Morphin einem Kubikzentimeter der Säure entspricht, und hieraus durch Vergleichen der Molekulargewichte des Morphins und der übrigen Alkaloide erfährt man den Faktor für die andern Pflanzenbasen.

Auf diese Weise wurde für 1 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Salzsäure gefunden: 0,0137 *g* Morphin (wasserfrei), und hieraus berechnet:

0,0184 *g* Hydrastin,
0,0160 « Strychnin,
0,0102 « Koffeïn (kristallisirt),
0,0139 « Atropin,
0,0146 « Kokaïn.

Berberin und Kolchizin lassen sich auf die angegebene Weise nicht bestimmen. Ersteres bindet keine Säure, und letzteres wird durch die Alkaloidreagenzien nur bei einem grossen Säureüberschuss, welcher zu einer genauen Bestimmung ungeeignet ist, gefällt. Es kann jedoch dadurch bestimmt werden, dass man es mit eingestellter Kalilauge verseift und diese dann mit Säure zurücktitriert.

Eine neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der reduzierenden Zucker unter Anwendung der Zentrifuge[1]) veröffentlicht Ph. Chapelle[2]), und zwar ein Verfahren zur Bestimmung mehrerer Zucker neben einander.

Die Methode fusst auf der Tatsache, dass die Zucker gegenseitig ihr Reduktionsvermögen beeinflussen, indem die Menge des durch ein Gemisch reduzierten Kupferoxyduls immer kleiner ist als die Summe der Kupfermengen, welche durch die einzelnen Zucker für sich abgeschieden werden.

Der Verfasser berechnet nun für verschiedene Zuckerarten das Verhältnis des abgeschiedenen Kupferoxyduls zum Zucker $\frac{Cu_2O}{\text{Zucker}} = K$, welches für jeden Zucker ein anderes und für denselben Zucker je nach der Menge des Oxyduls wechselnd ist. In einer Tabelle stellt er die Werte für K von 20—250 *mg* Kupferoxydul zusammen und zeigt an Beispielen, dass sich hieraus ziemlich genau zwei Zucker neben einander bestimmen lassen. Bezüglich der Einzelheiten, speziell der Benutzung der Tabelle verweisen wir auf die Originalabhandlung.

---

1) Vergl. Meillère und Chapelle, diese Zeitschrift **41**, 100.

2) Ann. chim. analyt. **5**, 41, 86 und 140; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **4**, 28.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure lässt sich nach Nicloux[1]) das von ihm schon früher ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung kleiner Alkoholmengen[2]) verwenden, welches auf der Oxydation des Alkohols durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure beruht. Diese Körper müssen jedoch, und das ist der Nachteil des Verfahrens, allein als solche in den zu untersuchenden Lösungen sein, da ja auch andere organische Substanzen von dem Oxydationsgemisch angegriffen werden. Die Bestimmung selbst jedoch ist von einer Genauigkeit, wie sie von keiner andern Methode erreicht wird.

Die Ausführung ist dieselbe, wie sie schon bei der Alkoholbestimmung angegeben ist. Zu jedem Versuch wendet man 5 *cc* konzentrierte Schwefelsäure an auf 5 *cc* der zu prüfenden Lösung. Man erhitzt 1 Minute und wartet, ehe man abliest, 5 Minuten.

Die Stärke der Kaliumbichromatlösung ist für die einzelnen Verbindungen verschieden, und enthält wenig mehr, als sich nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$CH_3OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + CO_2 + 6\,H_2O$$
$$3\,HCOH + 2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4 = 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 2\,K_2SO_4 + 3\,CO_2 + 11\,H_2O$$
$$3\,HCOOH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + CO_2 + 7\,H_2O.$$

Zur Bestimmung von Methylalkohol löst man 19 *g* Kaliumbichromat im Liter; 2 *cc* dieser Lösung entsprechen 5 *cc* einer Lösung von 1 *cc* Alkohol im Liter.

Bei Formaldehyd verwendet man eine Bichromatlösung von 17 *g* pro Liter; 2 *cc* dieser Lösung entsprechen 5 *cc* einer Lösung, welche 1 *g* Formaldehyd im Liter enthält.

Die Ameisensäure bestimmt man mit einer Lösung von 11 *g* $K_2Cr_2O_7$ im Liter. Es entspricht dann ebenfalls 1 *cc* dieser Lösung 5 *cc* einer 0,1 prozentigen Ameisensäurelösung.

Der Verfasser empfiehlt noch die Anwendung einer Reihe Vergleichsröhrchen mit titrierten Lösungen, um schon aus der Farbe der gelblichgrünen Lösung auf den Gehalt schliessen zu können.

Eine Methode zur quantitativen Trennung der Isovalerian- und Essigsäure gibt Alfred C. Chapman[3]) an.

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **27**, 839.

2) Diese Zeitschrift **38**, 257.

3) The Analyst **24**, 114.

Zur Bestimmung der beiden Säuren neben einander sind zwar bereits mehrere Wege vorgeschlagen, doch haben sie sich zur Trennung derselben nicht geeignet erwiesen. So erhält man zum Beispiel durch Titration des Säuregemisches mit Barytlauge und nachherige Bestimmung des Baryumgehaltes der Salze nur annähernde Werte, da man die Barytsalze nicht leicht in reinem und trockenem Zustand herstellen kann. Ausserdem leidet die Methode wie alle indirekten Methoden an dem Übelstand, dass sich kleine Versuchsfehler stark multiplizieren.

Das von Chapman ausgearbeitete Verfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Natronsalze der beiden Säuren zu einem Gemisch von 99,5 % Azeton und 0,5 % Wasser. Während das isovaleriansaure Natron hierin in der Hitze leicht löslich ist, wird das Natriumazetat nicht angegriffen. Eine Reihe genauer Versuche zeigt die Richtigkeit dieser Tatsache. Man hat also zur Trennung auf folgende Weise zu verfahren:

Die Säuren werden mit reiner Natronlauge genau neutralisiert und unter Luftverdünnung zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in einem Luftbade kurze Zeit bei 100° getrocknet und dann mit dem Azetongemisch extrahiert. Man filtriert rasch durch einen Trichter. welcher etwas Glaswolle und darüber eine dünne Lage feinen Asbest enthält, wäscht zweimal mit Azeton nach, destilliert im Filtrat das Azeton ab und dampft zur Trockene.

Das auf dem Filter und im Extraktionskölbchen zurückgebliebene Natriumazetat löst man in Wasser und dampft es ebenfalls in einer Schale zur Trockene. Die beiden Salze werden alsdann durch Behandeln mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt und aus diesen die Mengen der Säuren berechnet.

Die angeführten Beleganalysen zeigen sehr gut übereinstimmende Resultate.

Meist fällt die Bestimmung der Valeriansäure etwas zu niedrig, die der Essigsäure eine Kleinigkeit zu hoch aus, was darauf beruht, dass das Natriumazetat sich nicht vollständig auswaschen lässt.

Die Kalisalze können zur Trennung nicht verwendet werden, da das Kaliumisovalerianat dem Lösungsmittel Wasser entzieht und das Azetat eine Paste bildet.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung von Balsamen und Harzen liegen wiederum zahlreiche Abhandlungen vor, über welche ich im Nachfolgenden berichte.

Über den jetzigen Stand der Harzanalyse veröffentlicht K. Dieterich [1]) eine umfangreiche Abhandlung, auf die ich hier aber nur hinweisen kann, da ich die in Betracht kommenden Methoden [2]) schon früher ausführlich besprochen habe. Aus dem gleichen Grunde kann ich eine andere Abhandlung desselben Autors [3]), welche sich mit der analytischen Prüfung der Balsame, Harze, Gummiharze und Milchsäfte speziell für das D. A. B. beschäftigt, hier nur erwähnen. Weiterhin beschäftigte sich K. Dieterich [4]) in einer dritten Abhandlung mit der Wertbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des D. A. B. IV. Was die vom D. A. B. IV für die genannten Drogen vorgeschriebenen Untersuchungsmethoden anlangt, so erkennt Dieterich an, dass die Prüfung der Harze im neuen Arzneibuch nicht nur durch die Aufnahme der quantitativen Methoden, sondern auch durch die Festsetzung gewisser Grenzzahlen einen grossen Fortschritt gegen früher bedeutet. Er hält dagegen die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen, wie beispielsweise bei Kopaiva- und Tolubalsam, der Verbesserung für bedürftig. Man darf nach den Erfahrungen des Vefassers diese beiden Bestimmungen nicht in einem Zuge ausführen, wie es das D. A. B. IV vorschreibt, sondern in zwei getrennten Versuchen, denn die Bestimmung der Säurezahl ist häufig durch den sehr ungenauen Umschlag so unsicher, dass man schon auf eine ungenaue Säurezahl oder eine durchaus nicht genau neutrale Flüssigkeit einen zweiten Fehler aufbaut und die so erhaltene zweite Zahl noch unsicherer gestaltet als die zuerst erhaltene.

---

[1]) Österreich. Chemiker-Zeitung 1898, No. 7, nach eingesandtem Sonderabdruck.

[2]) Diese Zeitschrift **39**, 246.

[3]) Pharm. Centralhalle **39**, No. 19, 20 u. 21, nach eingesandtem Sonderabdruck.

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, No. 43, nach eingesandtem Sonderabdrnck.

Über die Prüfung des Kopaivabalsams auf Gurjunbalsam berichtet Lyman F. Kebler[1]). Der Verfasser teilt die Ergebnisse einer grösseren Anzahl von Untersuchungen mit, bei denen alle bekannten Methoden zum Nachweise von Gurjunbalsam im Kopaivabalsam Berücksichtigung fanden. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate fasst der Verfasser in folgenden Sätzen zusammen:

1. Farbe, Fluoreszenz oder Nichtfluoreszenz der Droge haben keinen Wert.
2. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes liefert infolge der grossen Schwankungen keinen Anhalt.
3. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit des Balsams in absolutem Alkohol lässt keinen sicheren Schluss auf die Anwesenheit von Gurjunbalsam zu.
4. Die besonderen Proben auf Terpentin, fette Öle und Paraffinöle geben gute Resultate.
5. Die Ammoniakprobe ist nicht zuverlässig.
6. Die Bestimmung der Säurezahl hat keinen Wert.
7. Die Hager'sche Probe (Schwefelsäure-Essigäther) versagt, wenn der Balsam weniger als 25 % Gurjunbalsam enthält.
8. Die Schwefelkohlenstoffprobe gibt gute Resultate.
9. Die Eisessigprobe[2]) gibt sehr zuverlässige Resultate, wenn nicht mehr als 5 % Gurjunbalsam vorhanden sind.

Die Schwierigkeit der Untersuchung besteht in der Regel auch darin, dass die Beschaffenheit des Gurjunbalsames eine sehr schwankende ist.

Nach den Beobachtungen von Gehe & Co.[3]) haben die Bestimmungen der Säure- und Esterzahl beim Kopaivabalsam nur sehr geringen Wert, da es leicht möglich ist, Mischungen von Kolophonium und Parakopaivabalsam herzustellen, die in den beiden Zahlen mit echtem Balsam übereinstimmen.

Das D. A. B. IV sagt vom Kopaivabalsam: er gibt mit Chloroform Petrolbenzin, Amylalkohol und absolutem Alkohol, klare, allenfalls leicht opalisierende Lösungen. Gehe & Co.[4]) bemerken zu dieser

---

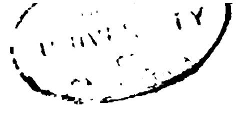
[1]) Deutsch-Amerikan. Apotheker-Zeitung 17, 52.

[2]) 1 *cc* Eisessig, 4 Tropfen reine konzentrierte Salpetersäure und 4 Tropfen Balsam; bei Gegenwart von Gurjunbalsam entsteht eine rote Zone oder eine purpurrote Flüssigkeit.

[3]) Handelsbericht von Gehe u. Co. April 1900, S. 8.

[4]) Daselbst April 1901, S. 6.





Forderung des D. A. B. IV, dass gerade die dicken Balsame, wie sie das D. A. B. IV dem spezifischen Gewichte nach verlangt, mit Petroleumbenzin durchaus keine klare sondern trübe Lösungen liefern; diese Lösungen setzen auch bald einen flockigen, nicht unbedeutenden Bodensatz ab.

K. Dieterich[1]) hat seltnere Kopaivabalsame untersucht, und zwar Angostura-Bahia-Carthagena-Maturin- und westafrikanische Illurinbalsame, sowie einen frischen und einen alten verharzten Mekkabalsam. Der Verfasser führte die Bestimmungen der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen nach bekannten Methoden aus; auf die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate kann ich hier nur hinweisen, da sie sich in einem kurzen Auszuge nicht gut wiedergeben lassen.

Ed. Hirschsohn[2]) berichtet eingehend über die qualitative Prüfung von Mekkabalsam verschiedenen Alters und verschiedener Provenienz. Auf die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate kann ich hier gleichfalls nur hinweisen.

H. Thoms[3]) empfiehlt zur Prüfung und Wertbestimmung des Perubalsams in erster Reihe quantitative Bestimmungen, namentlich des Cinnameïns, der Esterzahl desselben und der Harzestermenge. Das Cinnameïn, das sogenannte Perubalsamöl, besteht nach Tschirch und Trog aus Benzoësäurebenzylester und Vanillin. Thoms konnte aus einem San Salvador-Perubalsam nach dem Entfernen des Harzesters mittels verdünnter Natronlauge ein Cinnameïn isolieren, in welchem ausser Benzoësäure, Benzylalkohol und Vanillin auch Zimmtsäure und ein Körper von kumarinähnlichem Geruche nachweisbar waren.

Der Verfasser empfiehlt nun das folgende Verfahren zur Untersuchung des Perubalsams: Man zieht etwa 1 *g* der Droge in einem Kölbchen unter Umschütteln mit Äther aus, filtriert die ätherische Lösung in einen Scheidetrichter durch ein mit Äther angefeuchtetes Filter und wäscht es sorgfältig mit Äther nach. Hierauf schüttelt man die Lösung unter vorsichtigem Bewegen mit 20 *cc* Natronlauge von 2 %, nach Ablassen dieser nochmals mit 20 *cc* der gleichen Lauge, sodann zweimal mit Wasser aus. Die vereinigten wässerigen Flüssigkeiten erwärmt man zur Entfernung des gelösten Äthers auf dem Wasserbade und versetzt nach dem Erkalten mit überschüssiger Salzsäure. Das ausgeschiedene

[1]) Pharm. Centralhalle **40**, No. 20, nach eingesandtem Sonderabdruck.
[2]) Daselbst **44**, 33.
[3]) Daselbst **39**, 760.

Harz sammelt man auf einem bei 80° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht chlorfrei und trocknet bei 80°. Das so bestimmte Harz soll nicht mehr als 28 % betragen.

Die ätherische Lösung dampft man in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen auf dem Wasserbade ein und erwärmt nach dem Entfernen des Äthers noch eine halbe Stunde, man lässt hierauf noch 12 Stunden im Exsikkator stehen und wägt. Das Gewicht des Cinnameïns betrage nicht weniger als 60 %.

Das gewogene Cinnameïn spült man darauf mit wenig Alkohol in einen Kolben, fügt 50 *cc* alkoholische $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zu, lässt das Gemisch eine Stunde lang stehen und erwärmt darauf noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Das sich ausscheidende Kaliumsalz bringt man mit wenig Wasser wieder in Lösung. Nach dem Erkalten titriert man unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurück. Die Differenz zwischen dieser Zahl und 50, mit 0,0056 multipliziert, gibt die Menge Kaliumhydroxyd an, welche zur Verseifung der gewogenen Menge Cinnameïn gedient hat. 1 *g* Cinnameïn soll nicht weniger als 235 *mg* Kaliumhydroxyd zur Verseifung gebrauchen.

Die neutralisirte Lösung soll nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade und nach dem Erkalten beim Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung kräftigen Benzaldehydgeruch geben.

Gehe und Co.[1]) halten die Bestimmung des Cinnameïns im Perubalsam, sowie die Ermittelung der Esterzahl des gewogenen Cinnameïns für die Praxis als ausreichend für die Beurteilung eines reinen Perubalsams. Die Verfasser führen die Bestimmung des Cinnameïns in folgender Weise aus: Man übergiesst etwa 2 *g* Perubalsam mit der doppelten Menge Wasser und eben so viel offizineller Natronlauge, schüttelt gut durch und fügt 100 *cc* Äther zu. Nach wiederholtem kräftigem Durchschütteln lässt man absitzen und bestimmt in 50 *cc* der ätherischen Lösung das Cinnameïn in bekannter Weise. Die Verfasser erhielten bei guten Balsamsorten 58 bis 62 % Cinnameïn, dessen Esterzahl nie unter 235 lag. Waren diese Werte erreicht, so gaben auch die weiteren Untersuchungen der Balsame selbst, sowie die des in Natronlauge gelösten Harzes, stets zufriedenstellende Resultate.

Dieselben Autoren[2]) berichten über einen weissen Perubalsam, der

---

1) Handelsbericht von Gehe und Co. April 1899, S. 11.
2) Handelsbericht von Gehe und Co. April 1902, S. 19.



durch Auspressen der Früchte dargestellt wird. Der Balsam sieht in dünner Schicht hellgelb, in dicker gelbbraun aus; sein spezifisches Gewicht beträgt 1,082 bei 19°; er bildet eine dickflüssige, ölige Masse mit ausgesprochenem Styrax- und Melilotgeruch. Der weisse Perubalsam ist klar löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; trübe löslich in Alkohol, Äther und Terpentinöl, in Alkohol lösen sich 89,47 % des Balsams. Der in Alkohol unlösliche Teil stellt eine weisse, zähe, wachsartige Masse dar, die nach dem Trocknen bei 120° schmilzt und in Chloroform sich mit neutraler Reaktion löst; dieser Körper ist wahrscheinlich identisch mit Germann's Myroxocerin. Dem weissen Perubalsam kommt die Säurezahl 30,79 zu. Dagegen zeigt der alkoholische Auszug des Balsams die Säurezahl 34,1 und die Verseifungszahl 175,5. Schüttelt man den Balsam mit einprozentiger Natronlauge, so bleiben 13,23 % eines in Chloroform und Alkohol unlöslichen Körpers zurück, welcher wahrscheinlich das Myroxoresin Germann's darstellt. Versetzt man diese alkalische Lösung mit höchst konzentrierter Natronlauge, so fällt das in der dünneren Lauge gelöste Harz wieder aus (Myroxol Germann). Der weisse Perubalsam enthält ausserdem noch freie Zimmtsäure, die man durch Auskochen mit Wasser isolieren und durch den Schmelzpunkt (131°), sowie durch die Titration identifizieren kann; ferner konnten die Verfasser noch Zimmtsäureäthyläther in dem Balsam nachweisen. Nach dem Ausschütteln des Esters mit Äther aus der alkalischen Lösung des alkoholischen Auszuges des Balsams blieben in der Natronlauge noch 9,5 % Harz von saurer Reaktion und der Säurezahl 174,85 gelöst.

Gehe und Co.[1]) berichten ferner über die Untersuchung von Balsamum tolutanum. Nach den Erfahrungen der Verfasser hat die Forderung des D. A. B. III, dass der Tolubalsam hart sein soll, es bewirkt, dass die im deutschen Drogenhandel befindlichen harten Balsame fast ausnahmslos mit Kolophonium versetzt sind. Was das Verhalten des Balsams gegen Schwefelkohlenstoff anlangt, so ist er in diesem Lösungsmittel nicht unlöslich, wie auch das D. A. B. IV fordert, sondern er gibt nach den Versuchen der Verfasser bis zu 25 % an dieses ab. Gehe und Co. schlagen deshalb zur Identifizierung und Untersuchung des Tolubalsams folgende Vorschrift vor:

»Der Harzbalsam der Toluifera Balsamum. Bräunlichgelbe bis braunrote, halbflüssige oder beinahe feste, in dünnen Schichten durch-

[1]) Handelsbericht von Gehe und Co., April 1899, S. 11.

scheinende, in der Kälte brüchige Masse von feinem Wohlgeruche und aromatischem, säuerlichem, nur wenig kratzendem Geschmacke. Tolubalsam ist löslich in Chloroform, Weingeist und in Kalilauge, die mit 4 Teilen Wasser verdünnt ist. Schwefelkohlenstoff löse von 100 Teilen Balsam nicht mehr als 30 Teile, wenn er bei 30 bis 35° eine halbe Stunde lang mit dem Balsam erwärmt wird. Der nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Rückstand muss beim Übergiessen mit Schwefelsäure eine rein blutrote Färbung annehmen.«

Karl Dieterich[1]) macht über die Untersuchung und Wertbestimmung von Styrax Mitteilung. Der Verfasser gibt seiner Methode zur Untersuchung dieser Droge folgende Fassung:

a) Verlust bei 100°. Man trocknet 2 *g* Styrax im Trockenschrank bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

b) Bestimmung des alkohollöslichen Anteils. 10 *g* Styrax wägt man in ein Becherglas von etwa 200 *cc* Inhalt, löst durch Erwärmen in 100 *cc* Alkohol von 90 %, filtrirt durch ein trockenes gewogenes Filter in eine gewogene Porzellanschale und wäscht Becherglas und Filter mit 50 *cc* heissem Alkohol nach. Die Filtrate dampft man ein und trocknet den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

c) Bestimmung des alkoholunlöslichen Anteils. Man wägt den oben gebliebenen, in Alkohol unlöslichen Rückstand und berechnet auf Prozente.

d) Asche. Der oben bei 100° getrocknete Styrax wird verascht und bis zum konstanten Gewicht geglüht.

e) Säurezahl. Etwa 1 *g* Styrax löst man kalt in 100 *cc* Alkohol von 96 % und titriert mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge, mit 28 multipliziert und auf 1 *g* berechnet, gibt die Säurezahl.

f) Verseifungszahl. Etwa 1 *g* Styrax übergiesst man in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel mit 20 *cc* alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge und 50 *cc* Benzin. Man lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und titriert dann ohne Wasserzusatz mit $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen Kubikzentimeter Lauge, mit 28 multipliziert und auf 1 *g* berechnet, gibt die Verseifungszahl.

g) Esterzahl durch Berechnung.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **40**, No. 28 u. 29, nach eingesandtem Sonderabdruck.



Auf die vom Verfasser bei seinen zahlreichen Versuchen erhaltenen Zahlen kann ich hier nicht näher eingehen, sondern muss auf das Original verweisen.

Über den Harzbalsam von Larix decidua (Lärchenterpentin) berichten A. Tschirch und G. Weigel[1]) in einer sehr interessanten Abhandlung. Die Resultate, welche die Verfasser bei der Untersuchung des Lärchenterpentins erhalten haben, lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Der Lärchenterpentin besteht aus:

a) freien Harzsäuren, von denen die eine, den kleineren Anteil bildend, kristallinischer, die Hauptmenge aber amorpher Natur ist.

Der kristallisierenden Laricinolsäure kommt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu; sie verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure, bindet aber beim sogenannten Verseifen noch ein zweites Atom Kali und ähnelt in vieler Beziehung der in anderen Koniferenharzen aufgefundenen Abietinsäure und Pimarsäure.

Die amorphe Harzsäure, welche den Hauptbestandteil des Terpentins ausmacht, lässt sich durch Behandeln mit Blei in zwei isomere Säuren, α- und β-Larinolsäure trennen, indem sie in alkoholischer Lösung durch Bleiazetat nur teilweise ausgefällt wird. α- und β-Larinolsäure erscheinen aber, ihren Eigenschaften nach zu urteilen, als sehr nahe mit einander verwandt und charakterisieren sich nur durch ihr differentes Verhalten gegen Blei. Sie besitzen die gemeinsame Formel $C_{18}H_{26}O_2$ und zeigen mit der kristallinischen Säure mannigfache Übereinstimmung.

b) einem resenartigen Körper, welcher sich gegen Kali völlig indifferent verhält, aber infolge des hartnäckig anhängenden Öles nicht rein zu erhalten war.

c) ätherischem Öl, dessen hauptsächlichster Anteil leicht flüchtig, der übrige Teil aber schwer flüchtig ist; letzterer wird vielleicht aus hoch siedenden Polyterpenen gebildet.

2. Ferner enthält der Terpentin noch wenig Bernsteinsäure, die entweder frei oder als Ester im Harz vorkommt, möglicherweise auch zum Teil erst bei der trockenen Destillation entsteht, sowie Bitterstoff und Farbstoff und geringe Mengen verunreinigender Substanzen neben etwas Wasser.

3. Der Terpentin von Larix decidua ist esterfrei, die Säure- und höheren Verseifungszahlen gründen sich auf das eigentümliche Verhalten der Harzsäure, je nach Art und Dauer der Einwirkung von Alkali mehr oder weniger davon zu binden.

---

[1]) Archiv d. Pharmazie **238**, 387.

4. Die isolierten Harzsäuren lassen durch verschiedene charakteristische und sehr ähnliche Farbenreaktionen Beziehungen zu den Cholesterinen (Oxychinoterpenen) erkennen.

Die prozentische Zusammensetzung der Droge ist folgende:

			%
in Soda löslicher Teil 60—64 %	Laricinolsäure		4—5
	α- und β-Larinolsäure (in gegenseitig wechselnden Mengen)		55—60
in Soda unlöslicher Teil 34—38 %	Äther. Öl 20—22 %	leicht flüchtig	15—16
		schwer flüchtig	5—6
	Resen		14—15

Spuren Bernsteinsäure.

Bitterstoff, Farbstoff und verunreinigende Substanz 2—4.

Da in den letzten Jahren bei der Prüfung und Wertbestimmung von Harzprodukten auch die Bestimmung sogenannter Säure-, Verseifungs- und Ester-, respektive Äther- oder Anhydridzahlen ausgeführt wird, so haben die Verfasser auch den Lärchenterpentin nach dieser Richtung hin untersucht, um zu erfahren, ob dieser Balsam, den Literaturangaben entsprechend, Körper enthält, die Esterzahlen liefern.

Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: als Lösungsmittel diente stets Alkohol von 96 %, zur Titration alkoholische $^1/_2$-Normal-Kalilauge und wässerige $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure, als Indikator Phenolphtaleïn.

Die Säurezahl wurde sowohl direkt als indirekt bestimmt, und zwar direkt durch Auflösen der Substanz in Alkohol und direkte Titration mit $^1/_2$-Normal-Kalilauge bis zum Umschlag der Lösung, indirekt durch Auflösen der Substanz in Alkohol, Zusatz von $^1/_2$-Normal-Kalilauge im Überschuss und sofortige Rücktitration mit $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure. Die verbrauchten Kubikzentimeter der Lauge, mit 28 multipliziert, ergaben die gesuchte Säurezahl.

Die Verseifungszahl wurde sowohl auf kaltem als auf heissem Wege bestimmt, indem im ersteren Falle eine bestimmte Menge Substanz (in Alkohol gelöst) mit überschüssiger Kalilauge von angegebener Stärke 24 Stunden, 2 × 24, 3 × 24 Stunden und so fort verseift und dann mit der oben erwähnten Schwefelsäure zurücktitriert wurde; im letzteren Falle wurde die Substanz mit überschüssiger Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 1, 2, 3 Stunden lang und so fort verseift und nach dem Erkalten und Verdünnen der Lösung mit Alkohol mit

Schwefelsäure zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge, mit 28 multipliziert, ergaben die Verseifungszahl.

Die so erhaltenen Resultate ergaben, dass die Säurezahl des Lärchenterpentins zwischen 68,60 und 72,80, die Verseifungszahl zwischen 128,80 und 145,60 schwankt. Besonders auffallend ist dabei, dass der Terpentin, mit Kaliumhydroxyd zusammengebracht, bei längerem Stehen oder Erhitzen auf dem Wasserbade ungefähr die doppelte Menge Kali zu binden vermag als bei der direkten Titration.

Die kalte Verseifung war zumeist schon nach 24 Stunden beendet und durch weitere Einwirkung von Kaliumhydroxyd keine höhere Verseifungszahl zu erzielen. Bei dem Verseifen auf heissem Wege zeigte sich dagegen, dass die Werte häufig schwanken, ja oft nach zweistündigem Erhitzen höhere Zahlen erzielt wurden als nach dreistündigem, aber immer lagen die auf heissem Wege ermittelten Verseifungszahlen höher als die auf kaltem Wege erhaltenen.

A. Tschirch und G. Weigel[1]) haben ferner den Harzbalsam von Abies pectinata (Strassburger Terpentin) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Dieser Harzbalsam ist der Harzsaft der Weiss- oder Edeltanne; trotz des grossen Verbreitungsgebietes dieses Baumes über Europa ist sein Harzbalsam von jeher fast ausschliesslich nur in den Vogesen gesammelt worden, woher auch die Benennung »Vogesischer oder Strassburger Terpentin« stammt.

Die allgemeinen Ergebnisse, welche die Verfasser bei der chemischen Untersuchung des Strassburger Terpentins erhalten haben, lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Der Harzkörper enthält:

a) freie Harzsäuren, von denen die eine kristallinisch, die übrigen amorph sind.

Von der durch Ammonkarbonat isolierten Abieninsäure, welcher die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ zukommt, konnten keine Kristalle erhalten werden.

Der kleinere Teil der durch Natronkarbonat isolierten Harzsäure ist kristallinisch und besitzt die Formel $C_{20}H_{28}O_2$. Diese — Abietolsäure genannt — gleicht vielfach den kristallisierenden Produkten anderer Koniferenharze, vor allem der Laricinolsäure.

Der Hauptbestandteil der an Soda gehenden Säure ist amorph und lässt sich durch Behandeln mit Bleiazetat in alkoholischer Lösung in zwei isomere Säuren, α- und β-Abietinolsäure, trennen, die sich nur

[1]) Archiv d. Pharmazie **238**, 411.

durch ihr Verhalten gegen Blei von einander unterscheiden. Beide haben die gleiche Zusammensetzung $C_{16} H_{24} O_2$.

Die amorphen Säuren stimmen in ihren Eigenschaften vielfach mit der kristallisierenden überein.

b) einen Harzkörper, der als Resen zu bezeichnen ist. Das Abietoresen entspricht der Formel $C_{19} H_{30} O$.

c) ätherisches Öl, das vom Harzkörper durch Wasserdampf völlig zu trennen ist, einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt und sich dadurch vor anderen Terpentinölen auszeichnet.

2. Der Balsam enthält ferner noch Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff und Farbstoff, ausserdem sehr wenig verunreinigende Substanz und Wasser.

3. Nicht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem sonstigen Verhalten ähnelt der Terpentin der Weisstanne dem der Lärche. So ist er ebenfalls esterfrei und liegt der Grund für Säure- und Verseifungszahl wie dort in dem eigentümlichen Verhalten der Säure gegen Kali. Auch geben die aus dem Balsam isolierten reinen Harzkörper die gleichen charakteristischen Färbungen bei Ausführung der Cholesterinreaktionen.

In 100 Teilen der Droge sind enthalten:

			%
in Soda löslicher Teil 56—60 %	An Ammonkarbonat	Abieninsäure . . .	8—10
	An Natronkarbonat 48—52 %	Abietolsäure	1,5—2
		α-u.β-Abietinolsäure (in gegenseitig wechselnder Menge)	46—50
in Soda unlöslicher Teil 38—42 %	Ätherisches Öl 28—30 %	leichtflüchtig	24—25
		schwerflüchtig	4—6
	Abietoresen		12—16
Spuren Bernsteinsäure			0,05—0,08
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanz			1—2

Die Verfasser haben auch bei diesem Harzbalsam die Säure- und Verseifungszahlen in der gleichen Weise wie beim Lärchenterpentin bestimmt. Die Säurezahl liegt zwischen 78,40 und 86,80, die Verseifungszahl zwischen 140,00 und 156,80; diese Droge zeigt in Bezug auf Bindung von Alkali ungefähr dasselbe Verhalten wie der Lärchenterpentin.

Unzulässigkeit der Seifentitration stark eisenhaltiger Brunnenwasser.

Von

A. Gawalowski, Raitz.

Anlässlich eines Hotelbaues in der mährischen Schweiz wurde auch ein Brunnen abgeteuft, welcher ein auffallend herb zusammenziehendes Wasser liefert. Ein technischer Fabrikbeamter will eine Härte von 27° gefunden haben.

Die mir später nach Auskleidung des Brunnenschachtes mit Sandsteinquadern übertragene Analyse ergab nachstehende Resultate:

Spezifisches Gewicht (bei + 15° C. bestimmt) = 1,0042 [1]).

	In 10000 Teilen
SO_3	0,710 *g*
Cl	0,282 »
FeO	**0,360** »
CaO	**1,279** »
MgO	**1,621** »
Na_2O	0,398 »
SiO_2	0,083 »
As_2O_3, SeO_2, K_2O, NH_3, N_2O_3	höchst geringe Spuren
organische Stoffe (nach Wood bestimmt)	0,060 *g*
N_2O_5, P_2O_5	θ

---

1) Das Wasser im Brunnen selbst hatte am Tage der von mir selbst geleiteten Entnahme 7,3° C., gemessen mit dem von mir konstruierten, in der „Pharmazeutischen Post-Wien" beschriebenen Tiefquellthermometer, bei einer Schachttiefe von 7½ *m* und Wassermächtigkeit von 2,8 *m*. A. G.

Der Gehalt an fest gebundener Kohlensäure beträgt 1,103 *g* in 10000 Teilen des Wassers, und ist diese (mit 2,206 *g*) vorherrschend in Form von Erdbikarbonaten und nur zum kleinsten Teil als Ferrobikarbonat in dem Wasser enthalten, während die Hauptmenge des Eisens an Schwefelsäure gebunden ist, daher hier ein vitriolisches Wasser vorliegt.

Der Eisensulfatgehalt (zirka 0,7 *g* in 10000 Teilen) findet seine erklärende Begründung darin, dass dieses Wasser dem Alluvial-Untergrunde des ehemaligen glazialischen Binnenmeers zwischen Blansko-Raitz-Skalitz (Mähren) und Lettowitz-Rosrain (vide meine Arbeiten »über das Kohlenbecken von Obora« im »Organ des Vereins der Bohrtechniker«, Wien, 1902 und ff.) entstammt und ein Mazerationswasser aus den alten Salm'schen, Douglas'schen und Mensdorf'schen Sphärosiderit-Lagerstätten und Alaun-Eisen-Schieferlagern ist, welches bei Durchdringung derselben von Rosrain bis Unter-Lhotta mit Eisen gesättigt wird.

Die Borsendorfer Sphärosiderite enthalten, nach mir von Bergingenieur Horliwy bekannt gegebenen Analysen:

24,6 bis 37,7 % Eisenoxydul,
4,7 « 9,4 « Eisenoxyd
und 0,4 « 0,5 « Schwefel.

Die an drei Stellen, bei Chrudichrom, Obora und Krhow in einer Teufe von 16 bis 37 Metern angefahrene »Obora-Kohle« ist stark mit Pyrit und Tonschiefer durchsetzt, und ist demnach der verhältnismäfsig hohe Eisensulfat-Gehalt des bei Raitz, als an der tiefsten Stelle der Alluvialschicht, erbohrten Wassers erklärlich. Dies alles vorausgeschickt, komme ich zu der Begründung, wieso die Titration eines solchen Wassers mit Seifenlösung, zwecks Bestimmung der Härte desselben, nicht zulässig ist.

Ferrosulfat (ebenso auch Ferrokarbonat in kohlensaurem Wasser gelöst) gibt mit Seifenlösung einen starken, anfangs weisslich-gelben, lehmigen Niederschlag, welcher sich rasch nachbräunt.

Ferrisulfat und Ferrichlorid geben mit der Seifenlösung einen sofort ockerroten, starken Niederschlag von Eisenseife, und zwar wahrscheinlich — entgegen der bisherigen Annahme, dass die Eisenseifen dreibasisch sind — einer zweibasischen Seife, indem das Eisen in dem Wasser als $(FeO)_2 + (OH)_2$, respektive $[FeO(OH)]_2$ aktiv zu denken ist.

Die deutsche Härte obigen Wassers (aus dem CaO- und MgO-Gehalt berechnet) würde 36° per 100000 entsprechen. (Der Fabrikschemiker, ein Gewerbeschüler, will 27° gefunden haben, was also nicht übereinstimmt, wiewohl recht gut möglich ist, denn er hatte nur das aus den oberen wasserhaltenden Schichten mittels einer Rammpumpe, bei höchstens 4 *m* Rammrohrlänge erpumpte Wasser während des Hotelbaus titriert, während der $7^1/_2$ *m* tiefe Brunnen erst etwa 2 Jahre später gegraben wurde).

Berechnen wir für das vorhandene FeO nach dem oben Vorausgeschickten CaO, und zwar

$$3{,}6\ FeO\ (\text{per } 100000) = 2{,}8\ CaO$$

und das FeO als zweibasische Seife angenommen, demnach

$$2{,}8 \times 2 = 5{,}6,$$

so würde die scheinbare temporäre Härte $= 36 + 5{,}6 =$ **41,6° d.** sein, und müsste diese Zahl in den Analysenergebnissen angeführt werden.

Das abgekochte und wieder auf das frühere Volumen gebrachte Wasser enthielt in 100000 Teilen:

7,6 *g* $FeSO_4$,
2,8 « $MgSO_4$
und 2,2 « $MgCl_2$,

so dass die Härte für Eisen . . . . 6°
« Magnesium-Sulfat 1,3°
und « Magnesiumchlorid 1,0°,
somit in Summa . . 8,3° deutsche Härte betragen sollte. Auffälliger Weise fand ich aber zirka 19° d. H.

Wurde das Wasser gänzlich eingedampft, nachher der Rückstand in destilliertem Wasser gelöst und hiermit auf das alte Volumen gebracht (die Lösung des Verdampfungsrückstandes reagierte nun alkalisch), so fand ich kein Eisen mehr, wohl aber statt dessen 9,1 *g* Na_2SO_4 per 100000 und ausserdem Alkalikarbonate nebst Magnesia, welche infolge der Anwesenheit fixer Alkalisalze — wie bereits Warington[1]) angegeben — und möglicherweise auch infolge des teils bereits spurenweise vorhandenen, teils während des Abdampfens aus den Albuminoiden entstandenen Ammoniaks rücklöslich wurde. Nunmehr fand ich zirka 14° d. H., also immer noch mehr, als durch obige Berechnung gefunden werden sollte, das sind 8,3° d. H.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **94**, 501.

Da in dem Lösungswasser des Abdampfrückstandes **kein** Kalk nachgewiesen werden konnte, ist also dessen Einflussnahme auf obige hohe und mit der Berechnung nicht übereinstimmende Härtezahlen ausgeschlossen.

Aus all dem aber resultiert, dass die Seifentitration eines stark eisenhaltigen Wassers untunlich ist und immer nur die Härte aus dem gewichtsanalytisch ermittelten CaO- und MgO-Gehalt per 100000 berechnet werden kann.

Ich habe zwar versucht, das Eisen vorerst mit rotem Blutlaugensalz auszufällen, und teile die Ergebnisse mit.

Da eine Lösung von rotem Blutlaugensalz in Wasser und eine wässerige Seifenlösung[1]) keine Fällung gibt, so stört ein Überschuss des Kaliumferricyanids nicht. Übrigens kann man auch alkoholische Seifenlösung verwenden, da rotes Blutlaugensalz in verdünntem Alkohol löslich ist und die hochgrädige alkoholische Seifenlösung ja so wie so bei der Wassertitration durch das zu titrierende Wasser selbst auf 50^{0} verdünnt wird.

Neutralisiert man also ein, mittels Seifenlösung zu titrierendes Wasser vorher mit so viel Normal-Schwefelsäure oder -Salzsäure, als für die gefundene ganz gebundene Kohlensäure notwendig ist, setzt dann Kaliumferricyanid zu, schüttelt, lässt $^1/_2$ bis 1 Tag stehen, filtriert und verwendet einen aliquoten Teil (mit Berücksichtigung der Volumkorrektur infolge Zusatz der Normalsäure und des Blutlaugensalzes) zu einer Härtetitration, so findet man **annähernd** die **wahrscheinlichste Härtegradzahl** derartigen eisenreichen Wassers, welche aber immer noch lange nicht mit der gewichtsanalytisch ermittelten Härte, wenigstens praktisch befriedigend, übereinstimmt, weshalb ich von einer Härtetitration eines eisenreichen Wassers[2]) mit Seifenlösung gänzlich abrate.

---

[1]) Darüber siehe: Österr. Chemiker-Zeitung, Wien 1901, „**Gawalowski**, Beiträge zur Härtebestimmung des Wassers".

[2]) Als solches gilt jenes, welches mindestens 2—3 *g* FeO in 100000 Teilen enthält. A. G.

Über die kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute.

Von

Adolf Jolles.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. A. Jolles in Wien.)

Vor mehreren Jahren habe ich eine Methode und einen Apparat zur kolorimetrischen Eisen-Bestimmung in ganz geringen Blutquantitäten angegeben[1]), welche seither mannigfach nachgeprüft worden sind und sich für praktisch-diagnostische Zwecke als hinlänglich genau erwiesen haben. Später habe ich, einer Anregung v. Limbeck's folgend, den Apparat in der Weise modifiziert, dass er die raschere Ausführung mehrerer Ablesungen gestattet, wodurch, wie Hladik[2]) vorher nachgewiesen hatte, die Genauigkeit der Bestimmungen bedeutend erhöht wird. Im wesentlichen besteht meine Methode darin, 0,05 cc frisch gewonnenen Blutes einzudampfen, zu veraschen, die Asche mit einer bestimmten Menge Kaliumbisulfat aufzuschliessen und die Lösung der Schmelze nach dem Zusatze bestimmter Mengen Salzsäure und Rhodanammonlösung in einen Glaszylinder überzuführen, wobei ihre Färbung bei Kerzen- oder Gaslicht mit jener eines Glaskeiles vom Fleischlschen Hämometer verglichen wird. Diese modifizierte Methode wird mit dem »klinischen Ferrometer«[3]) ausgeführt, welches sich, was Einfachheit des Arbeitens und Verlässlichkeit der Resultate betrifft, zu klinischen Zwecken vollständig bewährt hat.[4])

Nachdem die Brauchbarkeit meines Ferrometers auf Grund mehrfacher, eingehender Nachprüfungen bestätigt wurde, musste es mich einigermaßen befremden, dass Oerum[5]) vorschlägt, die Eisenbestimmung im Blute mit Meisling's Universalkolorimeter vorzunehmen, einem Instrumente, welches mit polarisiertem Lichte arbeitet und in seiner Konstruktion viel komplizierter als das Ferrometer ist. Dieser Vorschlag muss um so unbegründeter erscheinen, als der Verfasser selbst meine Methode nachgeprüft hat und ihr folgendes Zeugnis ausstellt:[6])

---

[1]) A. Jolles, Archiv f. d. ges. Physiologie **65**; Sitzungsberichte d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Bd. **105**, Abt. IIb, Oct. 1896; diese Zeitschrift **36**, 547.

[2]) Wiener klinische Wochenschrift 1898, No. 4.

[3]) Hergestellt in der optisch-mechanischen Werkstätte von Karl Reichert in Wien.

[4]) Boetzelen, Münchener med. Wochenschrift 1901, No. 9; Mitulescu, Centralbl. f. innere Medizin 1904, No. 6.

[5]) Diese Zeitschrift **43**, 147.

[6]) Diese Zeitschrift **43**, 158.

»Diese Methode muss als praktisch brauchbar betrachtet werden und kann gleichzeitig Anspruch darauf machen, zu den wissenschaftlichen, klinischen Methoden gezählt zu werden.«

Auch sagt Oerum in der Einleitung seiner Abhandlung, gelegentlich der Besprechung klinisch brauchbarer Methoden zur Blutuntersuchung: »Was das Eisen betrifft, so ist die Aufgabe nun von Jolles gelöst, indem er nämlich eine Methode angab, wodurch es möglich war, in einem Tropfen Blut die Eisenmenge des Blutes zu bestimmen.«

Wenn Oerum bei der Besprechung der Arbeit von Hladik erwähnt, dass dieser beim Arbeiten mit Eisenlösungen von bekanntem Gehalte Fehler bis zu 59,5 % erhielt, so bedarf diese Angabe insofern eine Ergänzung, als es sich bei diesem hohen Fehler um Lösungen von bedeutend geringerem Eisengehalte handelt, als das Blut aufweist.

Bei Blut von normalem Eisengehalt betrug der Fehler im allgemeinen weniger als 10 %, bei zweimaliger Ausführung der Bestimmung sank er sogar auf **4** %.

Im allgemeinen gehen Ferrometerzahl und Hämometerzahl parallel, und verweise ich diesbezüglich auf die umfangreiche Arbeit von Oppenheim und Löwenbach[1]) aus der dermatologischen Klinik des Hofrat Professor Neumann in Wien.

Diese Autoren haben in mehr als 300 Fällen einerseits die Hämometerzahl anderseits die Ferrometerzahl bestimmt und stets parallel laufende Zahlen erhalten, wodurch der strikte Nachweis erbracht ist, dass die Ferrometerzahl als eine wertvolle Kontrolle der Hämoglobinbestimmung im Blute betrachtet werden muss. Zu demselben Schlusse gelangt Mitulescu[2]) aus den Ergebnissen einer an der Hofrat Nothnagel'schen Klinik in Wien ausgeführten Arbeit, indem auch er, abgesehen von einigen pathologischen Fällen, stets Parallelismus von Ferrometer- und Hämometerzahl nachweist und darauf basierend schliesslich vorschlägt, dass — ähnlich wie bei der Zucker- und bei der Eiweissbestimmung im Harne häufig mehrere Methoden neben einander zur Ausführung gelangen — man auch bei der Bestimmung des Hämo-

[1]) Oppenheim und Löwenbach, Blutuntersuchungen bei konstitutioneller Syphilis unter dem Einflusse der Quecksilbertherapie mit besonderer Berücksichtigung des Eisengehaltes; deutsches Archiv f. klinische Medizin 1903.

[2]) Centralbl. f. innere Medizin 1904, No. 6.

globingehaltes im Blute immer zur Kontrolle die einfache ferrometrische Bestimmung ausführen solle.

In manchen pathologischen Fällen, wie zum Beispiel bei schwerer Anämie, bei Diabetes mit Azidose, bei Ikterus, bei welchen Krankheiten weitgehende Hämolyse der Erythrozyten oder Erguss von Gallenfarbstoff in's Blut erfolgt, treten, wie Jellinek und Rosin[1]) nachgewiesen haben, begreiflicherweise auch Differenzen zwischen Hämometerzahl und Ferrometerzahl zu Tage, aus welchen Daten der Arzt wertvolle Anhaltspunkte bezüglich des Verlaufes der Krankheit zu ziehen vermag.

Jedenfalls bestätigen sämtliche über das Ferrometer vorliegende Nachprüfungen dessen Brauchbarkeit und Notwendigkeit für klinische Zwecke, und es liegt nicht der mindeste Grund vor, dasselbe irgendwie abzuändern, vielmehr kann ich es in seiner jetzigen Gestalt allen Fachgenossen auf das Beste empfehlen.

Ein neues Reagens zum Nachweis der verschiedenen Blutfarbstoffe oder der Zersetzungsprodukte derselben.

Von

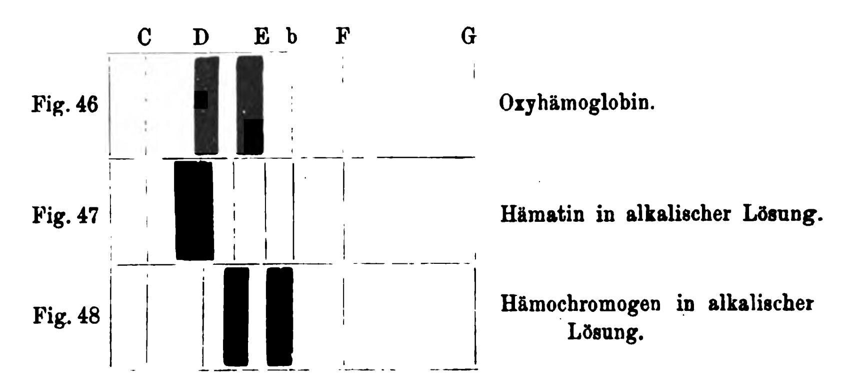
E. Riegler.

Zum Verständnisse unserer Reaktion will ich einige darauf bezügliche Eigenschaften der in Betracht kommenden Blutfarbstoffe wiedergeben.

Der Blutfarbstoff des Blutes, Oxyhämoglobin genannt, zeigt in genügend verdünnter Lösung in dem Spektrum zwei Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E, welche zuerst von Hoppe-Seyler beobachtet wurden. Der eine Streifen, welcher schmäler, aber dunkler und schärfer ist, liegt an der Linie D, der zweite breitere, aber weniger dunkle Streifen liegt bei E, wie aus Figur 46 (auf Seite 540) zu ersehen ist.

---

[1]) Über Färbekraft und Eisengehalt des menschlichen Blutes; Zeitschrift f. klinische Medizin **39**.



Wird eine Oxyhämoglobinlösung mit Alkalien behandelt, so wird das Oxyhämoglobin in einen Eiweisskörper und Hämatin zerlegt.

Das gebildete Hämatin ist in Alkalien löslich, und eine solche Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen, welcher zwischen C und D gelegen ist, sich ein wenig über die Linie D nach rechts in den Raum zwischen D und E erstreckend (Figur 47). Das Band ist schwach, undeutlich begrenzt und kommt in zu verdünnten Lösungen gar nicht zu stande. Die Lösungen sind dichroitisch; in dickeren Schichten erscheinen sie in durchfallendem Lichte rot, in dünnen Schichten grünlich.

Wird nun eine alkalische Hämatinlösung mit reduzierenden Stoffen behandelt, so entsteht ein von Hoppe-Seyler entdeckter Farbstoff, von ihm Hämochromogen genannt. Es ist dieser Körper die gefärbte Atomgruppe des Hämoglobins und seiner Derivate, und diese Atomgruppe ist in dem Hämoglobin mit Eiweiss verbunden.

Eine alkalische Hämochromogenlösung ist schön rosa oder purpurrot, je nach der Konzentration der Lösung. Sie zeigt zwei, zuerst von Stokes beobachtete Absorptionsstreifen; der eine ist dunkler, scharf begrenzt, zwichen D und E gelegen, und dessen Mitte entspricht der Wellenlänge 556,4; der zweite ist breiter, weniger dunkel, schliesst die Fraunhofer'schen Linien E und b ein, und die Mitte dieses Streifens entspricht der Wellenlänge 520 (Figur 48).

Wie man sieht sind die Absorptionsstreifen des Hämochromogens in alkalischer Lösung den beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins ähnlich mit dem Unterschiede, dass sie etwas nach dem violetten Teil des Spektrums verschoben sind.

Ich habe nun gefunden, dass eine alkalisch-alkoholische Hämochromogenlösung ebenfalls eine schöne, purpurrote

Farbe hat und die zwei oben beschriebenen Absorptionsstreifen in ausserordentlicher Schönheit zeigt.

Das Reagens, welches einerseits den reduzierenden Körper und andererseits den Alkohol und die Lauge enthält, will ich Hydrazinreagens auf Blutfarbstoffe nennen. Dasselbe ist wasserklar, lässt sich unbegrenzt lange Zeit aufbewahren und wird in folgender Weise dargestellt: Man löst 10 *g* Natriumhydroxyd in 100 *cc* Wasser auf, fügt 5 *g* Hydrazinsulfat hinzu, schüttelt, bis Lösung erfolgt, und fügt schliesslich 100 *cc* Alkohol von 96—97 $^0/_0$ hinzu; man schüttelt kräftig, lässt etwa 2 Stunden stehen und filtriert. Das Filtrat ist unser Reagens. Dasselbe gibt, mit Blut, Oxyhämoglobin, Hämoglobin, Methämoglobin, Hämatin zusammengebracht, immer dieselbe alkalisch-alkoholische Hämochromogenlösung mit ihrer schönen, purpurroten Farbe und den zwei charakteristischen Absorptionsstreifen.

Um eine solche Lösung für demonstrative Zwecke am einfachsten darzustellen, gibt man in ein grösseres Reagensrohr etwa 0,05 *g* käufliches Hämoglobin oder $^1/_2$ *cc* Blut, fügt 30 *cc* von obigem Reagens hinzu, verkorkt und schüttelt kräftig durch; man lässt so lange stehen, bis alles Hämoglobin gelöst ist. Man erhält auf diese Weise eine prachtvoll purpurrot gefärbte Lösung von Hämochromogen.

Eine solche Lösung lässt sich in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahren.

Bringt man sie aber in ein Reagensrohr bis etwa zur Hälfte, verkorkt und schüttelt kräftig durch, so tritt an Stelle der roten Farbe eine grünliche auf; untersucht man sie rasch spektroskopisch, so zeigt sie einen Absorptionsstreifen, welcher identisch ist mit demjenigen einer alkalischen Hämatinlösung (siehe Figur 47). Nach sehr kurzer Zeit wird die Farbe der Lösung wieder rot, nach abermaligem Schütteln wieder grün und sofort.

Es beruht dieser Farbenwechsel darauf, dass das Hämochromogen bei Luftzutritt geschüttelt Sauerstoff absorbiert und in Hämatin verwandelt wird, welcher Körper in sehr kurzer Zeit in Gegenwart von Hydrazin wieder zu Hämochromogen reduziert wird.

Der Nachweis des Blutfarbstoffs mittels unseres Hydrazinreagens ist nun folgender: Liegt der auf Blutfarbstoff zu untersuchende Körper in fester Form vor, so gibt man ein kleines Partikelchen in ein etwa 10 *cc* fassendes Reagensröhrchen, fügt etwa 5—10 *cc* Reagens hinzu, verkorkt, schüttelt und lässt bis zur vollständigen Auflösung

stehen; ist Blutfarbstoff anwesend, so wird die Lösung eine rosa oder rote Farbe annehmen und die zwei beschriebenen Absorptionsstreifen zeigen.

Ist die Menge des Blutfarbstoffes aber eine ausserordentlich geringe, so wird die Lösung kaum gefärbt erscheinen und spektroskopisch nur den einen nahe an D gelegenen Absorptionsstreifen zeigen. Sieht man aber durch die ganze Dicke der Flüssigkeit von oben nach unten hindurch, so wird dieselbe rot erscheinen und beide Absorptionsbänder aufweisen.

Ist Blut in einer Lösung zu suchen, so gibt man von dieser Lösung etwa 10 *cc* in ein Reagensrohr, fügt das gleiche Volumen Hydrazinreagens hinzu, verkorkt, schüttelt und lässt etwa $^1/_2$ Stunde stehen; ist die Mischung durchsichtig, so erscheinen je nach der Konzentration der Blutfarbstofflösung einer oder beide Streifen des Hämochromogens.

Um im Harne Blutfarbstoff nachzuweisen, mischt man etwa 10 *cc* mit 10 *cc* Hydrazinreagens, verkorkt, schüttelt und lässt $^1/_2$ Stunde stehen. Spektroskopisch wird man einen oder beide Absorptionsstreifen zu Gesicht bekommen und ausserdem am Boden des Reagensrohrs intensiv rot gefärbte Phosphatflecken.

Ist aber die Menge des Blutfarbstoffs im Harne eine äusserst geringe, so gibt man etwa 40 *cc* in ein grösseres Reagensrohr oder in ein Kölbchen, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure an und erhitzt zum Sieden; bei Gegenwart von Blut scheidet sich ein aus Eiweiss und Hämatin bestehender Niederschlag aus, indem das Hämoglobin in der Hitze sich in obige Körper spaltet.

Der Niederschlag wird auf ein Filterchen gebracht und hier mit Wasser gewaschen; dann giesst man darauf etwa 10 *cc* von unserem Hydrazinreagens und fängt das Filtrat in einem etwa 15 *cc* fassenden Reagensrohr auf. Das Filtrat, welches das Hämochromogen in Lösung enthält, ist mehr oder weniger rot gefärbt (nach etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde), und spektroskopisch wird man, je nach der Menge Blutfarbstoff, entweder nur einen oder beide Absorptionsstreifen des Hämochromogens beobachten.

Mitunter ist die Lösung fast farblos; man muss in diesem Falle von oben nach unten durch die ganze Flüssigkeitsschicht die Lösung betrachten und wird alsdann noch die rote Farbe der Lösung wie auch spektroskopisch die beiden oder wenigstens eines der Absorptionsbänder wahrnehmen.

Mitunter kann es vorkommen, dass der Niederschlag, welcher in einem bluthaltigen Harn nach dem Ansäuern und Kochen entsteht, ein höchst unbedeutender ist; in diesem Falle gibt man zu dem betreffenden Harn eine geringe Menge einer Eiweisslösung und verfährt damit weiter genau wie früher beschrieben wurde.

Ein einfaches und sicheres Verfahren, um Blutflecke auf Leinwand zu identifizieren, ist folgendes: Man schneidet mittels einer Schere aus der verdächtigen Stelle ein kleines etwa $^1/_2$ *cm* breites Stückchen aus, bringt es auf einen Objektträger, gibt darauf mittels eines Glasstabes 3—4 Tropfen Hydrazinreagens und untersucht mikroskopisch, wozu man sich einer schwächeren Objektivlinse (etwa 5—6 Reichert) und grösserer Blendenöffnung bedient; man wird die betreffende Stelle baldigst rot gefärbt sehen; man entfernt die Okularlinse und bringt an deren Stelle ein Mikrospektroskop oder, falls man ein solches nicht besitzt, ein Taschenspektroskop.

Man wird, falls Blut vorhanden, im Spektrum die zwei Absorptionsbänder des Hämochromogens sehr klar beobachten. Bemerken will ich, dass ein solches Mikrospektroskop nach Abbe, welches mit einer Wellenlängenskala versehen ist, für alle unsere Spektraluntersuchungen sehr zu empfehlen ist, indem es auch unabhängig vom Mikroskop als ein sehr vollkommenes Spektroskop zu verwenden ist.

Natürlich kann man an dessen Stelle sich eines jeden guten Taschenspektroskops, mit beweglichem Spalt und Skala versehen, bedienen.

Alle oben angeführten optischen Eigenschaften der Blutfarbstoffe, welche mit dem Hydrazinreagens behandelt werden, können mittels 1—2 Tropfen Blut, welches einer Fingerbeere durch einen Nadelstich entnommen werden kann, sofort vorgezeigt werden.

Man gibt in ein kleines Reagensglas etwa $^1/_2$ *cc* Wasser, 1—2 Tropfen Blut, schüttelt und fügt 10 *cc* Hydrazinreagens hinzu; man schliesst mit einem Stopfen, schüttelt leise und lässt ruhig stehen. Nach sehr kurzer Zeit wird man eine schöne rosa oder rot gefärbte Lösung erhalten, welche spektroskopisch untersucht die zwei charakteristischen Absorptionsstreifen der alkalischen Hämochromogenlösung zeigen wird.

Schüttelt man diese rote Lösung, so wird durch den Sauerstoff der Luft das Hämochromogen oxydiert, es tritt eine grünliche Farbe auf, welche nach sehr kurzem Stehen wieder der roten Farbe Platz macht.

Dieser so leicht zu erzielende Farbenwechsel ist so charakteristisch, dass man daraus, selbst ohne Spektroskop, auf die Anwesenheit von Blutfarbstoff mit Sicherheit schliessen kann.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Quecksilbers in ganz geringen Mengen.

Von

C. Zenghelis.

Die empfindlichsten Methoden zum Nachweis von Spuren Quecksilber sind diejenigen, welche man bei dem Nachweis desselben im Harne sowie im Blut anwendet und welche hauptsächlich darauf beruhen, dass man das Quecksilber aus seiner angesäuerten Lösung durch Zink, Kupfer, Messing oder Gold abscheidet und in Jodid überführt.[1]) Die Überführung in Jodid geschieht gewöhnlich durch Erhitzen und Austreiben des Quecksilbers in eine Kapillare, in welche man Joddampf hineinbläst; das gebildete Jodid lässt sich leicht mit blossem Auge oder nötigenfalls mittels einer Lupe erkennen. Nach dieser Methode kann man in 200—300 *cc* Harn 0,2 *mg* Quecksilber sicher nachweisen.

Wir haben nach demselben Verfahren gearbeitet und uns bemüht, den Nachweis so viel wie möglich zu vereinfachen und zugleich möglichst empfindlich zu machen, was uns nach wiederholten Versuchen in befriedigender Weise gelungen ist.

Was manche andere Methoden anbelangt (Merget, Brugnatelli)[2]), so sind dieselben, ohne empfindlicher zu sein, wesentlich komplizierter.

Indem wir davon absehen die verschiedenen Zahlen, welche wir bei wiederholten und nach verschiedenen Richtungen abgeänderten Versuchen erhielten, anzuführen, kommen wir sofort zur Beschreibung der Einzelheiten der Methode, bei der wir die besten Resultate erzielten.

Man tut in eine durch wenige Tropfen Chlorwasserstoff angesäuerte Flüssigkeit, zum Beispiel den zu untersuchenden Harn, das zu amalgamierende Metall. Von allen untersuchten Metallen (Zink, Kupferblech,

---

[1]) Siehe Neubauer und Vogel, Anleitung zur Analyse des Harns (1898), S. 601.

[2]) Ebendaselbst S. 603.

Kupferdraht und Kupferfolien, Messingdraht, Gold, vergoldetes Kupfer, Kupfer-Gold, Kupfer-Platinspiralen), bekommen wir die besten Resultate, nämlich in derselben Zeit die möglichst vollständige Abscheidung des Quecksilbers, durch eine aus Kupfer- und Platindraht hergestellte Spirale; eine solche aus mitteldünnem Draht, 20 *cm* lang, genügte vollständig.

Man lässt die Flüssigkeit etwa zwölf Stunden stehen, nimmt die Spirale heraus, wäscht mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther gut ab, wischt sie mit Filtrierpapier vorsichtig ab, lässt sie, etwa eine Stunde lang, über Schwefelsäure vollständig trocknen, bringt sie in eine Probierröhre von etwa 10 *mm* lichter Weite, 7—10 *cm* Höhe, und drückt die Spirale auf den Boden der Röhre, so dass sie einen möglichst kleinen Raum einnimmt.

Man löst andererseits 1 *g* Jod in 4 *cc* absolut wasserfreien Äthers auf und zeichnet mit einer feinen Gänsefeder durch diese Lösung im Innern der Röhre einen engen Ring $1^1/_2$—2 *cm* oberhalb der Spirale. Gleich über demselben legt man von aussen um die Röhre einen Ring von feuchtem Filtrierpapier und verschliesst die Röhre oben leicht durch Watte.

Die Röhre wird dann in fast horizontaler Lage vorsichtig da, wo die Spirale sich befindet, erwärmt, wobei die entweichenden Quecksilberdämpfe mit dem Jod ringsum rotes und gelbes Jodid bilden, welches man, besonders bei guter Beleuchtung und auf schwarzem Grund, sehr leicht erkennen kann, selbst bei geringen Spuren von Quecksilber. Auf diese Weise kann man also ganz sicher eine Quantität von 0,02 *mg* in 200—300 *cc* Harn nachweisen. Hauptbedingung zum Gelingen der Reaktion ist die vollständige Trockenheit des Rohres und der Spirale, sowie dass der Äther absolut wasserfrei ist. Im anderen Falle wird die Jodidbildung durch die Wassertropfen, welche sich mit dem Jod zu einer dunkelroten Flüssigkeit vereinen, verdeckt und kommt nicht klar zur Wahrnehmung. Wenn man etwas mehr Jod als nötig hinzutut, kann es geschehen, dass sich auf der Spirale Kupferjodid bildet und dieses an dem Innern der Röhre haftet. Es ist schwer dies mit dem Quecksilberjodid zu verwechseln, erstens, weil es sich nur um das Kupfer herum bildet und eine gelblichgrüne Farbe besitzt, während das Quecksilberjodid teils die rote und teils die gelbe Form annimmt, und zweitens, weil es nicht flüchtig ist und bei mäſsigem Erhitzen nicht weiter sublimiert.

Schneller kann man arbeiten, wenn man in der Flüssigkeit eine Goldspirale als Kathode benutzt und während dreissig Minuten einen Strom von 3—4 trockenen oder Meidinger-Elementen bei 40—50° hindurchleitet.

Ist die Menge des Harnes zu gross, so erwärmt man ihn nach Almén während einer Viertelstunde mit überschüssiger Natronlauge und einem kleinen Zusatz von reduzierendem Zucker bis zum Sieden, dann löst man den Phosphatniederschlag in verdünnter Salzsäure auf und verfährt wie oben.

Dasselbe Verfahren, mit durchaus befriedigendem Resultat, haben wir auch zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn benutzt.

Zu diesem Zweck lösen wir den Phosphatniederschlag in einer geringen Menge verdünnter Salpetersäure, verdünnen die Lösung bis auf etwa 25 *cc* mit Wasser und elektrolysieren die Flüssigkeit bei 40—50° während 45—60 Minuten bei einem Strom von 4 trockenen oder Meidinger-Elementen, indem wir als Kathode ein abgewogenes Platinblech benutzen. Das letztere wird nachher mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, während 2—3 Stunden über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Wir führen einige in dieser Art unternommene Versuche an. Die Temperatur wurde immer auf 45—50° gehalten.

Menge der Lösung in *cc*	Zahl der angewandten Elemente	Zeit der Wirkung des Stromes	Dem Harne zugefügte Menge von Hg als $HgCl_2$ in *g*	Gefundene Menge Quecksilber in *g*
25	2 Meidinger	4 Stunden	0,02	0,0192
25	3 „	1 „	0,01	0,01
50	4 „	40 Minuten	0,02	0,0196
50	4 „	40 „	0,04	0,0401
25	3 trockene von Gassner	30 „	0,02	0,0197
50	3 „	40 „	0,04	0,0401
50	4 „	60 „	0,10	0,101
50	4 „	40 „	0,05	0.0497
50	4 „	40 „	0,10	0,0979

Die Einfachheit der Reaktion ermöglicht uns auch dieselbe zum Nachweis von Quecksilberspuren in Mineralien und bei sonstigen Analysen bestens zu benutzen. Dazu wird die zu untersuchende Substanz

mit ein wenig Cyankalium in einer ähnlichen kleinen Röhre gemischt, $1^1/_2$—2 *cm* oberhalb der Mischung die Röhre mit der ätherischen Jodlösung bestrichen und dann in derselben Weise wie oben weiter verfahren.

Athen, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule, Juni 1904.

Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen im Harn unter Zuhilfenahme der Nernst'wage.

Von

Dr. Ernst Jänecke.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Hannover.)

Bei den nachstehenden Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von Quecksilber im pathologischen Harn wurde von folgender Überlegung ausgegangen: [1])

Von den beiden Kuren, die man zur Bekämpfung von Lues anwendet, der sogenannten Spritz- und der Schmierkur, weiss man nur bei der ersteren genau, wieviel Quecksilber dem Körper wirklich zugeführt wird; er bekommt innerhalb 50 Tagen im ganzen 10 *cc* einer 10-prozentigen Lösung von salizylsaurem Quecksilber zur Verarbeitung. Da diese Verbindung 59,50 % Quecksilber enthält, so entsprechen 10 *cc* insgesamt nur 595 *mg* metallischem Quecksilber. (Beiläufig würde dies einem Quecksilberkügelchen von noch nicht 4,4 *mm* Durchmesser entsprechen.) Nimmt man nun an, dieses Quecksilber würde alles wieder durch den Harn, und zwar in den 50 Tagen, ausgeschieden, so enthält, falls man die gesamte Harnausscheidung in dieser Zeit zu 75 Liter (täglich $1^1/_2$ Liter) annimmt, jedes Liter durchschnittlich 7—8 *mg*. Dieses stellt also die maximale Durchschnittsmenge dar; denn einmal braucht die Ausscheidung des Quecksilbers nicht nur durch den Harn zu geschehen, und andererseits beträgt die Zeit, während welcher die Ausscheidung erfolgt, jedenfalls mehr als 50 Tage. Die obige Zahl von 7—8 *mg* Hg im Liter ist also jedenfalls erheblich zu hoch gegriffen. Man kann

[1]) Die medizinischen Daten verdankt der Verfasser Herrn Dr. med. Billeb, ebenso den zur Untersuchung nötigen pathologischen Harn, wofür er ihm auch an dieser Stelle seinen Dank ausspricht.

vielleicht annehmen, dass im Liter pathologischen Harns im Durchschnitt nur 1 bis 2 *mg* Quecksilber enthalten sind. Betrachtet man nun die verschiedenen Methoden, welche ausgearbeitet sind, um Quecksilber quantitativ im Harn zu bestimmen, so ergibt sich, dass im allgemeinen der genaue Nachweis von $^1/_2$—1 *mg* im Liter die Grenze der Nachweisbarkeit darstellt.[1]) Aus dem Wunsche also, noch geringere Mengen Quecksilber genau bestimmen zu können, ist nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen die folgende Methode hervorgegangen, die sich in einigen Punkten an frühere Methoden anschliesst.

Zur Untersuchung benutzte ich in jedem Fall $^1/_4$ Liter normalen Harn, welchem 0,01—1 *mg* Quecksilber in Form von Quecksilberchlorid zugesetzt wurde. Dieser Harn wurde in einem Kolben mit 2 *g* chlorsaurem Kali und 10 *cc* konzentrierter Salzsäure versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war.

Die Lösung wurde alsdann, um die Oxydation der organischen Substanz zu einer möglichst vollständigen zu machen, bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Auch für pathologischen Harn kann wohl bestimmt angenommen werden, dass sich das Quecksilber nun als Chlorid in der Lösung befindet, also in der gleichen Form, in welcher es bei Ausarbeitung der Methode dem gesunden Harn zugefügt wurde. In diese Lösung bringt man nun einen dicken, etwa 50 *cm* langen, zu einer sehr steilen Spirale aufgewundenen Kupferdraht, so dass derselbe vollständig von der Lösung bedeckt ist. Der Draht ist vorher ausgeglüht und durch Eintauchen in Salpetersäure von Oxyd befreit. Mit demselben wird alsdann die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, und zwar so lange erwärmt, bis dieselbe eine schwach grünliche Farbe von teilweise gelöstem Kupfer angenommen hat. (Bei zu lang fortgesetztem Erwärmen fällt aus der Lösung ein schmutziger Niederschlag, welcher sich an das Kupfer ansetzt, was zweckmäfsig vermieden wird). Das Quecksilber sitzt jetzt auf der Kupferspirale, von welcher sich ungefähr 3 *g* aufgelöst haben. Die Spirale wird nach Abspülen mit heissem Wasser an der Luft getrocknet, alsdann auf einen möglichst geringen Raum zusammengeschoben und in ein trockenes Reagensrohr gebracht, welches man an dem offenen Ende nahe oberhalb der Spirale, jedoch

---

[1]) Schumacher und Jung, diese Zeitschrift **39**, 12; Jolles, ebenda **39**, 230; Jolles, Monatshefte f. Chemie **16**, 685.

unter Vermeidung stärkerer Erwärmung derselben, zu einer 1—2 *mm* starken Kapillare auszieht. Man schmilzt jetzt unten an das Reagensrohr, der bequemeren Handhabung wegen, einen kleinen Glasstab an und erhitzt die Spirale stark vor dem Gebläse, so dass sie schliesslich in das Reagensrohr einschmilzt, und das an dem Kupfer befindliche Quecksilber in die Kapillare überdestilliert. Die Menge des niedergeschlagenen Quecksilbers ist oft so gering, dass dieselbe mit dem blossen Auge kaum wahrzunehmen ist. Andererseits schlägt sich manchmal, wenn die Spirale nicht vollständig trocken war, etwas Wasserdampf in der Kapillare nieder. Hat man die Kupferspirale einige Zeit heftig geglüht, so wird dieselbe von der Kapillare abgezogen und die letztere noch heiss in ein Reagensrohr eingetaucht, in welchem sich etwa 5 *cc* eines Gemisches von 25 *cc* verdünnter Salpetersäure (etwa 1,32 spezifischen Gewichts) und 25 *cc* verdünnte Schwefelsäure (etwa 1,1 spezifischen Gewichts) auf ein Liter Wasser befinden. Die Kapillare zerspringt hierbei und wird durch einen Glasstab noch weiter zerkleinert.

Das Reagensrohr wird nun samt den Glassplittern etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich alles Quecksilber löst. Nachher wird die Flüssigkeit durch Zerstossen des Bodens des Reagensglases mit Hilfe eines starken, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glasstabes in ein kleines, 10—15 *cc* fassendes Wägegläschen übergeführt und durch Nachspülen mit fünfprozentiger Kaliumsulfat-Lösung die Flüssigkeitsmenge auf etwa 10 *cc* gebracht. Dieses kleine Wägegläschen wird nun als elektrolytischer Trog benutzt. Die Kathode bildet ein Golddraht. Derselbe wiegt etwa 25 *mg* und hat eine Länge von 18—20 *cm* bei einer Dicke von 0,1 *mm*. Er wird vierfach zusammengelegt und eine kleine Öse gebildet, mittels welcher er an einen Platindraht angehängt wird. Dieser ist mit dem negativen Pole einer Batterie von 2 Akkumulatoren verbunden. Die Anode bildet ein anderer Platindraht; um die Berührung der Elektroden während der Elektrolyse unmöglich zu machen, hat man den Anodendraht um ein kleines, an beiden Seiten offenes Glasröhrchen gewickelt, die Kathode befindet sich während der Elektrolyse innerhalb des Röhrchens. Nach Schliessung des Stromkreises muss sich eine lebhafte Gasentwickelung an den Elektroden zeigen. Die Elektrolyse wird alsdann 24 Stunden im Gange gelassen, wobei die Stromstärke und der Energieverbrauch nur sehr gering ist. Die zu benutzenden Golddrähte sind vorher in einem kleinen Porzellantiegel ausgeglüht und auf der Nernst'wage gewogen worden

indem man den Draht an Stelle des kleinen Schälchens an den Wagebalken anhängt. Man benutzt hierzu am besten eine in einem Halter befestigte, vorne umgebogene Nadel.

Nach der Elektrolyse wird der Golddraht mit Wasser abgespült, auf Filtrierpapier im Exsikkator getrocknet und wieder auf der Nernst'wage gewogen. Bei 0,01 *mg* Quecksilber ist die Verquickung des Drahtes kaum zu bemerken.

Bei der Elektrolyse färbt sich der Golddraht meistens braun, welche Färbung auch bei nachherigem Ausglühen nicht vollständig verschwindet. Es konnte durch Elektrolyse (24 Stunden) einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 200) mit einem Goldblech von etwa 2 *qcm* Oberfläche als Kathode und nachheriges Ausglühen dieses Bleches in vollständig (mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd) getrockneter Luft durch das Auftreten eines geringen, aber deutlichen Nebels wahrscheinlich gemacht werden, dass diese braune Färbung von der Anwesenheit von absorbiertem Wasserstoff herrührt.[1]) Zur Vermeidung dieses immerhin möglichen Fehlers wurde ein zweiter Golddraht während der ganzen Dauer der Elektrolyse in ein von Quecksilber freies Bad gebracht und die Gewichtszunahme dieses Kontrolldrahtes an der Quecksilberwägung in Abzug gebracht.

Wenn man den Golddraht zur Not auch auf einer genauen, analytischen Wage wägen könnte, so ist doch die Benutzung der Nernst'-wage weit vorzuziehen. Bei der mir zur Verfügung stehenden Nernst'-wage[2]) wog das kleine Wägeschälchen 21—22 *mg*. Dasselbe wurde während der Wägung abgehängt, der Draht an seine Stelle gebracht und der Ausschlag vor und nach der Elektrolyse gemessen. Bei einiger Übung kann man in einer Minute mehrere Wägungen machen. Die Wage hat 10 Skalenteile, über welchen der Zeiger spielt. Um den Wert eines Skalenteilchens zu messen, hatte ich mir zwei kleine Platindrähte zurechtgeschnitten, dieselben wogen 20,85 und 26,55 *mg*, und die Differenz der Ausschläge auf der Nernst'wage betrug 6 Skalenteile. Jeder Skalenteil entspricht demnach $5{,}7 : 6 = 0{,}95$ *mg*. Jeder solcher, mit einer Zahl versehenen Skalenteil ist noch in 10 kleinere geteilt, deren Abstand je 0,5 *mm* ist. Mit einer einfachen Lupe kann man den 10. Teil hiervon noch schätzen. Die Genauigkeit ist also etwa

1) Vergl. Neumann und Streintz, Poggendorff's Annalen [2] **46**, 443.

2) Dieselbe kann von der Firma Spindler und Hoyer zu Göttingen zum Preise von 70—80 Mark bezogen werden.

0,01 *mg* (nach der Rechnung 0,0095 *mg*)[1]), eine Genauigkeit, die mit einer anderen Wage wohl nur sehr schwer, jedenfalls sehr viel weniger bequem zu erreichen ist.

War nun nach der vorher angegebenen Methode die Gewichtszunahme des Golddrahtes bei der Elektrolyse bestimmt, so wurde derselbe in ein kleines Glasröhrchen von etwa 1 *mm* lichter Weite gebracht. Dasselbe wurde kurz über dem Golddraht zu einer dünnen Kapillare ausgezogen und dann an dem anderen Ende zugeschmolzen. Nun wurde das Röhrchen in der Bunsenflamme unter fortwährendem Bewegen (damit der Golddraht nicht an die Wandung des Röhrchens anschmilzt) erhitzt und das auf dem Golddraht haftende Quecksilber in die kleine Kapillare übergetrieben.

Das Röhrchen wurde sodann an dem anderen Ende abgeschnitten, der Golddraht herausgezogen und wieder gewogen. In den unteren, offenen Teil des Röhrchens wird nun ein sehr kleines Stück Jod gebracht, das Röhrchen wieder zugeschmolzen und durch Erhitzen über einer ganz kleinen Flamme das Jod verdampft, jedoch nicht so stark, dass es sich in der Kapillare festsetzt. In vielen Fällen zeigt sich jetzt schon die rote Farbe des Jodquecksilbers, manchmal jedoch erst, wenn man das Röhrchen einen Tag lang liegen lässt, den unteren Teil wieder abschneidet und dann ohne Anwendung von Wärme durch einfaches Liegenlassen an der Luft das überschüssige Jod sich verflüchtigen lässt. Man schmilzt jetzt das Röhrchen an beiden Enden zu und hat nun ein Beweisstück für das aufgefundene Quecksilber.

Die Methode wurde in vielen Versuchen erprobt, und die gefundenen Quecksilbermengen waren im ganzen in guter Übereinstimmung mit den angewandten. Insbesondere gelang es mir, noch 0,01 *mg* Quecksilber in 2 Liter Harn nachzuweisen. In einer Probe von pathologischem Harn (260 *cc*) wurden 0,25 *mg* Quecksilber gefunden. Gegenüber anderen Methoden ist besonders die Anwendung der Elektrolyse nach Ausscheidung des Quecksilbers und die Benutzung der Nernst'wage neu.

---

[1]) Die Wage, die Nernst (in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 2087) erwähnt, ist jedenfalls genauer als die, welche dem Verfasser zur Verfügung stand. Erstere gab bei einem Milligramm Belastung einen Ausschlag von etwa 3 Skalenteilen, war also etwa 3 mal so genau.

Als Vorteile der Methode sind zu nennen:

1. Die erforderlichen Operationen sind verhältnismäfsig einfach, insbesondere fällt das lästige Filtrieren von grossen Flüssigkeitsmengen fort, welches bei mehreren der anderen Methoden nötig ist.

2. Die Methode ist prinzipiell von der Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit unabhängig, wie der Nachweis von 0,01 *mg* in 2 Liter Harn beweist.

3. Die Wägungen mit Hilfe der Nernst'wage sind sehr viel rascher und genauer auszuführen, die Zahl der in einem Tage ausführbaren Analysen ist daher viel grösser als früher [1]), da ja mehrere Bestimmungen in den gleichen Stromkreis eingeschaltet und so gleichzeitig durchgeführt werden können.

4. Das Quecksilber kann schliesslich in Form von Jodid als Beweisobjekt vorgezeigt werden.

Der Verfasser beabsichtigt, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. med. Billeb seine Methode weiter praktisch zu erproben.

Verbesserung der Drown- und Shimer'schen Methode zur Bestimmung des Siliziums in Eisensorten.

Von

J. Thill.

Obengenannte Methode, welche wohl allgemein in Eisenhüttenlaboratorien in Anwendung sein dürfte, hat den Übelstand, viel Zeit zu beanspruchen, da das langsame Verdampfen der hierbei angewandten Säuren längere Zeit erfordert.

Wollte man jedoch die Abdampfung beschleunigen, indem man anstatt auf dem Wasserbade direkt über der Flamme erhitzte, so wären Verluste zu befürchten, welche durch das heftige Stossen und Spritzen entstehen können. Um dieser Unannehmlichkeit abzuhelfen, füge ich bei Silizium-Bestimmungen nach besagter Methode stets etwas Chlorammonium zu. Durch diesen einfachen Zusatz werden obengenannte Übelstände vermieden, und man kann das Auflösen und Abdampfen in

[1]) Schumacher und Jung geben l. c. an, dass man bei Nachweis von 1 *mg* im Liter drei bis vier zuverlässige Bestimmungen in 24 Stunden machen kann.

kurzer Zeit auf der Lampe besorgen. Es ist mir gelungen, infolge obiger Neuerung, Siliziumbestimmungen in Roheisen in einer Stunde fix und fertig zu stellen.

Ich verfahre hierbei wie folgt:

1 bis 2 *g* Eisen (je nach dem Gehalt an Silizium) werden in ein zirka 400 bis 500 *cc* haltendes Becherglas abgewogen. Dasselbe wird mit einem Uhrglase bedeckt, (welches nach erfolgter Auflösung wieder abgenommen wird) und alsdann 50 bis 70 *cc* (je nach Einwage) einer Lösung hinzugefügt, welche wie folgt zusammengesetzt ist.

Ein Liter konzentrierte Schwefelsäure wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erkalten ein Liter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,40), sowie eine Auflösung von 240 *g* Chlorammonium in einem Liter Wasser hinzugefügt und das Ganze sorgfältig gemischt.

Nachdem also von vorstehender Lösung das genannte Quantum zu dem in dem Becherglase befindlichen abgewogenen Eisenpulver zugesetzt wurde, kann man Auflösen und Verdampfen getrost über dem Bunsenbrenner auf einem Drahtnetze vornehmen, und zwar wird bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man etwa 100 *cc* Wasser zu und erwärmt bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren Salze. Hierauf wird filtriert und der Rückstand zuerst mit heissem Wasser, dann mit etwa 10 *cc* erwärmter, verdünnter Salzsäure und schliesslich wieder mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen.

Filter nebst Niederschlag werden noch feucht verkohlt und hernach in dem Muffelofen fertig geglüht und gewogen.

Obiges Verfahren wird seit einem Jahre in hiesigem Laboratorium angewandt, und ich bin mit den damit erzielten Resultaten, sowohl was Genauigkeit, wie bequemes und schnelles Arbeiten anbelangt, sehr zufrieden.

Rümelingen in Luxemburg im August 1904.

Das Vortäuschen von Eiweissspuren durch die Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen, namentlich bei der Klärung trüber Körperflüssigkeiten.

Von

Dr. Bruno Bardach.

(Aus dem chemisch-bakteriologischen Laboratorium von Dr. M. T. Schnirer und Dr. B. Bardach in Wien.)

Wegen ihrer Einfachheit und grossen Empfindlichkeit ist die Ferrocyankaliumprobe wohl eine der am häufigsten benutzten Eiweissproben. Das dem Ferrocyankalium eigene Vermögen, mit einer grösseren Zahl von Körpern zu reagieren, kann aber bei dem Nachweis von Eiweissspuren zu zweifelhaften Resultaten, eventuell zu Irrtümern führen. Auch bei der Trennung der Albumosen und Peptone von Eiweiss wird die Ferrocyankaliumreaktion verwendet. Hat man zunächst die Eiweisskörper nach Devoto[1]) mit konzentrierter Ammoniumsulfatlösung (80 *g*, nach Huppert 75 *g*, auf 100 *cc* Flüssigkeit) abgeschieden, so prüft man, um sich von der Vollständigkeit der Abscheidung zu überzeugen, das Filtrat mit diesem Reagens. Trotz äusserst vorsichtiger Arbeit ist nun die Ferrocyankaliumprobe fast stets, wenn auch nur sehr schwach positiv[2]), so dass eigentlich fast immer Eiweissspuren nachweisbar sind, man zumindest aber fast nie die Gewissheit erlangt, dass die Flüssigkeiten auch wirklich ganz eiweissfrei sind. Das so häufige Auftreten dieser Eiweissspuren anzeigenden Trübung veranlasste mich, den ganzen Vorgang näher zu untersuchen. Hierbei fand ich, dass die verwendete Ammonsulfatlösung diese Eiweissspuren vortäuschende Trübung gab. Auch andere Ammonsulfatlösungen verhielten sich so und sogar Merck's garantiert reine Präparate gaben in konzentrierter wässriger Lösung (4 : 5), wie sie eben hier in Betracht kommt, eine allerdings nur sehr allmählich eintretende, schwächere, aber auf schwarzem Hintergrunde doch noch leicht sichtbare Opaleszenz. Analog verhielten sich auch andere Ammonsalze, und gaben Ammonium-Karbonat, -Nitrat und -Chlorid (am stärksten), je nach Konzentration und Reinheit, ganz leichte, erst nach 2—3 Minuten auftretende Opaleszenzen bis zu sofort eintretenden

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie **15**, 465; diese Zeitschrift **30**, 649.

2) v. Jaksch's (Klinische Diagnostik 1901) diesbezügliche Angaben beschränken sich auf: „Eine leichte Trübung, die sofort bei Ausführung von Probe II (Ferrocyankaliumprobe) auftritt, ist nicht auf Eiweiss zu beziehen."

Trübungen. Auch durch Verwendung von Merck's garantiert reinem Ferrocyankalium wurde an dem Verhalten nichts Wesentliches geändert.

Da die Reaktion auch ohne Ansäuern mit Essigsäure eintrat, die anderen Eiweissreaktionen ein negatives Resultat ergaben, konnte diese Trübung nicht von Eiweiss herrühren. Diese Salze entsprachen wohl den Reinheitsanforderungen nach Krauch[1]), immerhin haften ihnen aber diese Verunreinigungen an, welche auch das durch Destillation mit Natronlauge aus Ammoniumsulfatlösungen frei werdende Ammoniak noch aufwies, und welche auch bei der Sublimierung von Ammoniumchlorid in das Sublimat übergingen. Diese Verunreinigungen dürften von der Herstellung herrühren und wahrscheinlich flüchtigen Zersetzungsprodukten der in den Rohmaterialien enthaltenen organischen Substanzen zuzuschreiben sein. Bei der Schwierigkeit der Reinigung begegnet man wohl am einfachsten diesem störenden Einfluss, indem man nur garantiert reine Ammonsalze verwendet und es selbst dann nicht unterlässt bei Anstellung der Ferrocyankaliumreaktion die Intensität der eingetretenen Trübung mit jener, welche die verwendete Ammonsulfatlösung derselben Konzentration für sich gibt, zu vergleichen.

Auch in anderen Fällen kann sich eine Unsicherheit in der Beurteilung der Ferrocyankaliumprobe ergeben. Wird die Abscheidung des Albumins nach Panum[2]) — Heynsius[3]) mit Natriumchlorid oder Natriumsulfat und mäfsigem Zusatz von Essigsäure vorgenommen, so tritt in den Filtraten, namentlich nach wiederholter Filtration, auf Reagenszusatz eine Verfärbung ein. Ein ähnliches Verhalten war mir besonders stark bei Klärungsversuchen mikrobentrüber Harne aufgefallen.

Von den vielen in Vorschlag gebrachten Klärmitteln erfüllen alle nur unvollkommen ihren Zweck und liefert die am meisten empfohlene Kieselgur wohl die klarsten Filtrate, doch zeigte es sich, dass manche Flüssigkeiten, besonders Harne, durch die Kieselgurfiltration die Eigenschaft erhielten, mit Ferrocyankalium eine Trübung und Verfärbung zu geben. Die Färbung hatte manchmal etwas Ähnlichkeit mit der, welche nitrithaltige Harne bei der Schäffer'schen Nitritreaktion[4]) nach Karplus aufweisen und nahm bei stärker sauren Filtraten unter

[1]) Krauch, Die Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.
[2]) Virchow's Archiv IV., 428.
[3]) Pflüger's Archiv X., 239.
[4]) Zentralbl. f. klin. Medizin 14, 577.

intensiverer Trübung einen grünen Ton an. Auch Kieselgure verschiedener Provenienz zeigten dieses Verhalten in mehr oder minder starkem Maſse. Die nähere Untersuchung ergab, dass der Eisengehalt der Kieselgure diese Erscheinung bewirkte, indem Eisenspuren von den filtrierten (namentlich an Säuren reichen) Flüssigkeiten in Lösung [1]) gebracht wurden, welche dann mit Ferrocyankalium reagierten.

Zur Hintanhaltung dieses Übelstandes versuchte ich zunächst durch Glühen die Umwandlung in schwerer lösliches Oxyd herbeizuführen, und, als dies jedoch nicht zum Ziele führte, wurde dann eine Enteisenung mit Salzsäure vorgenommen. Doch selbst nach wiederholter, mehrstündiger Behandlung mit heisser, verdünnter Salzsäure gelang eine vollständige Enteisenung nicht, da das Eisen als Silikat vorhanden ist, so dass ich auch die Kieselgur als unbrauchbar fallen lassen musste und die Verwendbarkeit der der Kieselgur ähnlichsten, jedoch durch die Darstellung reineren, käuflichen »auf nassem Wege bereiteten Kieselsäure« untersuchte.

Da sich zeigte, dass das Klärungsvermögen derselben bedeutend geringer, die wesentlichsten Nachteile (das vollständige Zurückhalten des Eiweisses in nur Eiweissspuren enthaltenden Flüssigkeiten einerseits, sowie das Vortäuschen von Eiweissspuren andererseits) jedoch fast dieselben wie bei Kieselgur sind, sah ich auch von der Verwendung dieses Filtermateriales ab und benützte ausschliesslich Filtrierpapier, welches eventuell in mehrfachen Schichten angeordnet wurde.

Jedoch auch hier ergaben sich die erwähnten Erscheinungen, wenn auch nur in viel geringerem Grade. Auszüge von mehrfach geschichteten Filtern mit schwacher Salz- oder Essigsäure reagierten deutlich mit Ferrocyankalium und Rhodankalium, und waren somit die benützten Filter eisenhaltig. Dieser Eisengehalt der gewöhnlichen Filter kann aber unter Umständen schon in einfacher Schicht die Reaktion beeinflussen. Auf diese Art erklärt sich das oben erwähnte Verhalten der stark sauren Filtrate der Eiweissabscheidung nach Panum. Die gleiche Ursache liegt auch der mit Ferrocyankalium auftretenden Trübung in

---

[1]) Von dem Eisenlösungsvermögen nativen sauren Harnes, sowie von der grossen Empfindlichkeit der Ferrocyankaliumprobe gegen diese Eisensalze, kann man sich leicht überzeugen, wenn man 10 *cc* klaren Harn selbst nur 1 Minute mit einem grösseren rostigen Nagel in einer Eprouvette in Berührung lässt. In der abgegossenen Flüssigkeit tritt auf Reagenszusatz die Reaktion meist schon in wenigen Sekunden ein.

den mit Trichloressigsäure enteiweissten Harnfiltraten bei dem Albumosennachweis nach v. Aldor[1]) zugrunde, und kommt diese von Eisensalzen herrührende Störung überhaupt überall da in Betracht, wo die Lösungsbedingungen besonders günstige sind, also namentlich bei wiederholt filtrierten Flüssigkeiten, sowie bei solchen, welche in stärker saurem oder heissem saurem Zustand durch grössere Filterflächen filtriert werden.

Handelt es sich in solchen Fällen um den Nachweis von minimalen Spuren Eiweiss, dann dürfen nur eisenfreie[2]) (eventuell sogenannte Analysen-) Filter verwendet werden.

Die Wasserstoffentwickelung beim Arsennachweis nach Marsh.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Königl. Universität München.)

Von

C. Mai und H. Hurt.

Die Entwickelung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure zum Zwecke des Arsennachweises nach Marsh stösst bekanntlich oft insofern auf Schwierigkeiten, als sie bei der erforderlichen Reinheit von Metall und Säure ausserordentlich träge verläuft; zu ihrer Beschleunigung pflegt man dann sogenannte Aktivierungsmittel zuzusetzen.

Da die Ansichten über Wert und Zulässigkeit der hierzu gebräuchlichen oder vorgeschlagenen Reagenzien geteilt sind, schien es uns gelegentlich einer Arbeit, bei der es sich um die Bestimmung sehr geringer Arsenmengen handelte, angebracht, hierüber einige Versuche anzustellen.

Ein brauchbares Aktivierungsmittel soll einerseits die Entwickelung eines mäfsig lebhaften, gleichmäfsigen Wasserstoffstromes veranlassen und darf andererseits kein Arsen im Entwickelungsgefäss zurückhalten und der Erkennung entziehen.

Zu den Versuchen wurde ein Marsh'scher Apparat benutzt, der aus einem im doppelt durchbohrten Kork einen kleinen Tropftrichter

---

[1]) Berliner klin Wochenschrift 1899, S. 764.

[2]) Diese kann man sich ja leicht durch wiederholte mehrstündige Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Entfernung der letzteren mit Wasser herstellen.

und die Gasableitungsröhre tragenden Erlenmeyerkölbchen von etwa 60 *cc* Inhalt bestand; an die Gasableitungsröhre schloss sich ein mit bei 120° getrockneter Watte oder mit Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr und hieran die Glühröhre aus Kaliglas. Letztere wurde an der Erhitzungsstelle durch zwei Einschnitte am oberen Rande des Schornsteins eines Bunsenbrenners hindurchgeführt und in etwa 2 *cm* Höhe darüber ein Porzellantiegeldeckel aufgehängt. Hinter der Erhitzungsstelle wurde die Glühröhre kapillar ausgezogen; ihre rechtwinkelig abwärts gebogene Spitze tauchte in Silbernitratlösung ein. Die Erhitzung der Röhre dauerte in der Regel 3 Stunden.

In das Entwickelungsgefäss kamen jedesmal 10 *g* absolut reines Zink, etwa 20 *cc* Schwefelsäure (1 : 4) und 6—10 Tropfen einer 1-prozentigen, wässerigen Lösung des betreffenden Aktivierungsmittels, wobei mit nachstehenden Reagenzien folgende Befunde erzielt wurden:

Kupfersulfat . . .	+ 0,01 *mg* As_2O_3	deutlicher	Spiegel.
« . . .	+ 0,001 « « «	deutlicher, schwacher	«
Platinchlorid . . .	+ 0,01 « « «	deutlicher	«
« . . .	+ 0,001 « « «	deutlicher, schwacher	«
Silbersulfat . . .	+ 0,015 « « «	kein	«
« . . .	+ 0,05 « « «	sehr schwacher	«
« . . .	+ 0,1 « « «	schwacher	«
Kobaltsulfat . . .	+ 0,01 « « «	sehr schwacher	«
Nickelsulfat . . .	+ 0,015 « « «	deutlicher	«
Quecksilbersulfat .	+ 0,015 « « «	sehr schwacher	«
Mangansulfat . . .	+ 0,015 « « «	deutlicher	«
Ferrosulfat . . .	+ 0,015 « « «	kein	«
« . . .	+ 0,05 « « «	sehr schwacher	«
« . . .	+ 0,1 « « «	deutlicher	«

Als das beste Aktivierungsmittel erwies sich das Kupfersulfat, das die Wasserstoffentwickelung in der wünschenswerten Weise anregt und keinerlei Arsenverluste bedingt. Platinchlorid ist ihm in der aktivierenden Wirkung zwar überlegen, doch ist die Wasserstoffentwickelung anfangs meist zu stürmisch und erfordert Abkühlung des Entwickelungsgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser; ausserdem können sehr kleine Arsenmengen davon zurückgehalten werden.

Die übrigen untersuchten Reagenzien kommen dagegen als Aktivierungsmittel nicht in Betracht, da entweder ihre aktivierende Wirkung zu gering ist, wie zum Beispiel bei Mangansulfat, oder aber weil sie

beträchtliche Arsenverluste bedingen und die Empfindlichkeit des Nachweises mehr oder weniger stark herabsetzen, wie dies namentlich beim Ferrosulfat der Fall ist.

Es wurden ferner noch einige den obigen analoge Versuche unter Ersatz des Zinkes durch reduziertes Eisen angestellt. Es ergab sich, dass hierbei die Empfindlichkeit des Arsennachweises etwa 1000 mal geringer ist, als bei der Verwendung von Zink; Arsenmengen bis 0,5 *mg* entgingen völlig der Beobachtung und erst bei Gegenwart von 1 *mg* As_2O_3 entstand im Glührohr ein sehr schwacher Spiegel.

Mischungen von Zink und Eisen zeigten eine gleich geringe Empfindlichkeit, und es ergibt sich daraus für die Praxis der Schluss, dass man beim Arsennachweis nach Marsh, sowie auch nach Gutzeit oder Mayrhofer für die Abwesenheit von Eisen im Entwickelungsgefäss Sorge zu tragen hat.

Ferner ist bei der Prüfung der zur Wasserstoffentwickelung dienenden Reagenzien, namentlich des Zinkes und der Schwefelsäure, auf ihre Reinheit und auf einen allenfallsigen Eisengehalt Rücksicht zu nehmen, da ein solcher etwa darin enthaltenes Arsen der Entdeckung völlig zu entziehen vermag; einer Prüfung des Zinkes für forensisch-chemische Zwecke auf Arsen muss daher stets eine solche auf Eisen vorausgehen.

Nicht unerwähnt möchten wir schliesslich noch lassen, dass uns zur Identifizierung der Arsenspiegel die von C. Strzyzowski[1]) beschriebene Reaktion mit Fehling'scher Lösung stets ausgezeichnete Dienste getan hat.

Über die Bestimmung und Trennung von Calciumoxyd bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Von

K. K. Järvinen.

Bei der Analyse von Calciumphosphat, womit ich mich bei einer Arbeit beschäftigte, war die schlechte Übereinstimmung vieler Resultate auffallend. Dies veranlasste mich zu einer näheren Untersuchung dieser Analysen, und es zeigte sich auch, dass sowohl viel Calciumoxyd in

[1]) Österr. Chem. Ztg. 7, 77 (1904).

Lösung blieb, als auch erhebliche Mengen Phosphorsäure durch Okklusion von dem Calciumoxalat mitgerissen wurden.

Ich bereitete mir eine Lösung von möglichst reinem Calciumchlorid. 25 *cc* der Lösung, auf 100 *cc* verdünnt, wurden siedend heiss mit heissem verdünntem Ammoniumphosphat gefällt, schwach ammoniakalisch gemacht und nach 3stündigem Stehen abfiltriert, nass vor dem Gebläse geglüht und nach ungefähr 10—15 Minuten langem Abkühlen im Exsikkator rasch gewogen. Das Glühen und Wägen wurde bis zu konstantem Gewicht fortgesetzt. Wenn man den Tiegel länger als nötig im Exsikkator stehen liess, wurde immer eine Gewichtszunahme beobachtet. Drei Analysen gaben 0,1505, 0,1507, 0,1506 *g* CaO, im Mittel 0,1506 *g* CaO.

25 *cc* obiger Calciumchloridlösung und 9 *cc* $^n/_1$-Ammoniumphosphat, ungefähr der Formel $CaHPO_4$ entsprechend, wurden gemischt, filtriert und in dem Filtrat nach Fresenius[1]) der Kalk bestimmt. Die beim Mischen entstandene Fällung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung auf ungefähr 100 *cc* verdünnt und heiss mit heissem Ammoniumphosphat gefällt; dann wurde nach 3-stündigem Stehen filtriert und weiter wie oben verfahren. Der geglühte Kalk wurde in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon bestimmt. Die Analyse gab das in der folgenden Tabelle mit No. 1 bezeichnete Resultat.

Wenn man wie oben verfährt, aber nach dem Fällen mit Ammon neutralisiert, erhält man das Resultat No. 2. In diese Lösung kamen zufällig durch das Neutralisieren etwas mehr Ammoniumsalze als nötig, daher die Löslichkeit.

Dann wurden ein paar Analysen nach folgender Methode ausgeführt. Zu der schwach sauren Lösung von Calciumchlorid und Ammoniumphosphat wurde etwas Ammoniumazetat und noch 2—3 *cc* $^{2n}/_1$-Essigsäure hinzugefügt, um das Ausfallen einer schwer löslichen Modifikation von $CaHPO_4$ beim Erhitzen zu verhindern. Der Kalk wurde dann mit Ammoniumoxalat gefällt, filtriert und weiter wie oben verfahren. Das Resultat ist aus Analyse No. 3 ersichtlich.

Wenn man ebenso verfährt, aber nach dem Fällen mit Ammoniak neutralisiert, erhält man das Resultat No. 4. Wie man aus diesen Analysen ersieht, ist die lösende Wirkung der Ammoniumsalze und besonders der Essigsäure sehr gross.

---

[1]) Quant. Anal. VI. Aufl., Bd. 1, S. 235.

Durch folgendes Verfahren habe ich ziemlich gute Resultate bekommen. Zu der von Ammoniumsalzen möglichst freien Calciumphosphatlösung setzt man so viel Ammoniak, dass das Calciumphosphat eben beginnt auszufallen, und löst die Fällung wieder in einem Tropfen Salzsäure. Die Lösung lässt man siedend heiss langsam in eine Mischung von Ammoniumoxalat und Oxalsäure (hier ungefähr 10 *cc* $^{n}/_{1}$-Ammoniumoxalat und 5 *cc* $^{2n}/_{1}$-Oxalsäure zu 50 *cc* verdünnt) fliessen. Das Calciumoxalat scheidet sich langsam in groben, im Licht sogar glänzenden Kristallen aus. Das Fällen wird beendet, indem man vorsichtig tropfenweise höchstens 1 $^{0}/_{0}$ Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzufügt und dann wie oben weiter verfährt. Wenn man zu schnell Ammoniak hinzufügt, bildet sich eine sehr feine Nachfällung, die sehr leicht durch das Filter geht. Auf diese Weise sind die Analysen No. 5, 6, 7 und 8 ausgeführt. Wie man sieht, ist die Okklusion der Phosphorsäure hier sehr gering, im Mittel ist die Menge der Phosphorsäure $^{1}/_{8}$ von der der vorigen Analysen.

Belege.

No.	Ca O (mit P_2O_5) *g*	darin P_2O_5 *g*	Reines Ca O *g*	Gelöstes Ca O *g*
1	0,1449	0,0016	0,1433	0,0073
2	0,1513	0,0017	0,1496	0,0010
3	0,1416	0,0025	0,1391	0,0115
4	0,1475	0,0013	0,1462	0,0044
5	0,1507	0,0002	0,1505	—
6	0,1508	0,0003	0,1505	—
7	0,1510	0,00016	0,1508	—
8	0,3023	0,00056	0,3017	—

Durch wiederholtes Fällen des Calciumoxalats kann man die Okklusion verringern, aber zum Lösen des Calciumoxalats gebraucht man grosse Mengen Säure und, wenn man diese neutralisiert, bekommt man in die Lösung zu viel Ammoniumsalze, welche lösend auf das Calciumoxalat wirken, und die Resultate werden viel zu niedrig. Das ist auch aus den Analysen No. 2 und besonders No. 4 ersichtlich, bei welchen doch nur verhältnismäſsig kleine Mengen Ammoniumsalze zugegen waren.

Das hier angedeutete Verfahren kann vielleicht auch bei anderen Analysen Anwendung finden, um die Okklusion zu vermindern. Das Fällen sollte so geschehen, dass man die Lösung in das Fällungsmittel hinein tröpfelt und dass man es so einrichtet, dass die Fällung sich schwer abscheidet. Während der Füllung sind dann weniger störende Substanzen zugegen und es werden, wenn das Fällen langsam geschieht, nicht so leicht fremde Stoffe mitgerissen.

Helsingfors, Finnland.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Schranz.

Fig 49.

Die indirekte Wägung der Niederschläge ohne Abfiltrieren und Auswaschen empfiehlt R. W. Tatscher[1]), offenbar ohne die früheren Publikationen von R. Popper[2]) und von G. H. Bailey und J. C. Cain[3]) über denselben Gegenstand zu kennen.

Da er genau das gleiche Prinzip anwendet wie diese Autoren, so erübrigt sich ein näheres Eingehen auf die Arbeit.

Einige neue Laboratoriumsapparate beschreibt die Firma Julius Brückner & Co.[4]) in Ilmenau.

Figur 49 stellt einen von Ulbrich angegebenen Gasentwickelungsapparat mit übereinander geschalteten Trocken-, bezw. Absorptionsgefässen dar. Die Einrichtung ist ohne weiteres aus der Abbildung ersichtlich. Der Apparat nimmt wenig Platz ein und kann

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **23**, 644.

[2]) Diese Zeitschrift **16**, 157 uud **18**, 14.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 298.

[4]) Zirkular der Firma.

leicht transportiert werden. Der gleiche Verfasser hat ein Aräometer mit Anhängekörpern angegeben, welches gestattet, mit einer Spindel die spezifischen Gewichte zwischen 0,7 und 2 zu bestimmen. Das Instrument hat drei nebeneinander liegende Skalen (in der Figur 50 aufgerollt dargestellt), von denen die eine für die Spindel ohne Anhängekörper gilt und von 0,7—1 reicht, die zweite von 1—1,5 gilt für das Instrument mit angehängtem Belastungskörper I, die dritte von 1,5—2 für das Instrument mit angehängter Kugel II. Zum Anhängen der Beschwerungskörper hat die Spindel unten einen kleinen Haken.

Fig. 50.

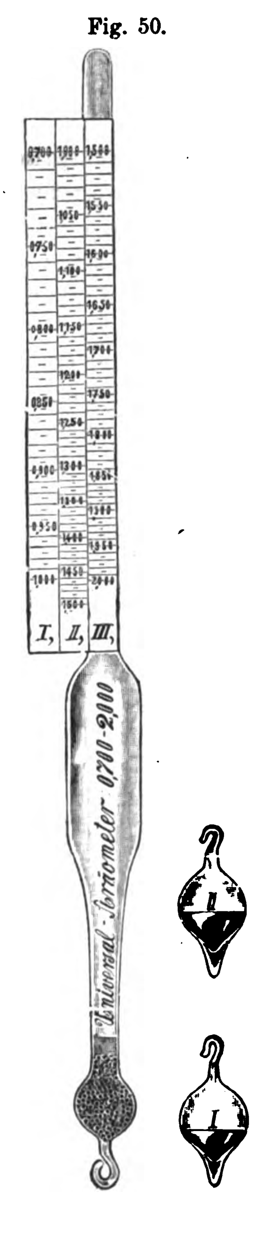


Fig. 51 stellt einen doppeltwirkenden Kühler dar, den Allihn angegeben hat. Das Kühlwasser fliesst sowohl durch das in dem Kondensationsraum gelegene innere Kühlrohr, als auch durch den äusseren Kühlmantel.

Fig. 51.

Einen Verbrennungsofen mit Benzinheizung hat Gustav Barthel[1]) in Anlehnung an die früher von ihm angegebenen Brenner[2]) konstruiert. Ich begnüge mich mit dem Hinweis auf das Original.

[1]) Chemiker-Zeitung **25**, 820.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 596; **31**, 67; **32**, 208; **36**, 507.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber

Zur mafsanalytischen Bestimmung des Mangans werden hauptsächlich drei verschiedene Verfahren benutzt, das Permanganatverfahren nach Volhard-Wolff, das Chloratverfahren nach Hampe und Ukena und in neuerer Zeit das Persulfatverfahren nach G. von Knorre. Neben diesen Methoden kommen noch häufiger in Anwendung die Methode von J. und H. S. Pattinson und ein in mehrfacher Abänderung gebräuchliches Verfahren, das auf der Überführung des Mangans in Übermangansäure beruht.

Eine vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzte Kommission zur Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden hatte bereits im Jahre 1890 das Permanganatverfahren und das Chloratverfahren geprüft und beide Methoden als gleichwertig empfohlen.[1]) Da sich die von der Kommission beschriebene Ausführung dieser Methoden bisher in dieser Zeitschrift nicht findet, möge sie noch an dieser Stelle kurz besprochen werden.

Nach dem von Nic. Wolff modifizierten Volhard'schen Verfahren[2]), wie es von der Kommission beschrieben wird, wägt man von dem Untersuchungsmaterial 1 *g*, 0,5 *g* oder 0,3 *g* ein, je nachdem der Mangangehalt der Probe 0—20 %, 20—50 % oder 50 % und mehr beträgt. Man löst die Substanz in 20 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und oxydiert mit 1 *g* Kaliumchlorat. Nachdem die Chlorentwicklung zum grössten Teil beendet ist, verdünnt man mit Wasser und filtriert in eine geräumige Porzellanschale, indem man mit salzsäurehaltigem Wasser auswäscht. Alsdann gibt man 20 *cc* Salzsäure und 3 *g* Kaliumchlorat hinzu, erwärmt die bedeckte Schale bis keine Chlorentwicklung mehr stattfindet, dampft auf etwa 100 *cc* ein und bringt die Lösung in einen etwa 1 *l* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben. Nach kurzem Aufkochen, um etwa noch vorhandenes Manganoxyd in Oxydul zu verwandeln, trägt man in die Lösung, welche kein Eisenoxydul enthalten darf, aufgeschlämmtes Zinkoxyd in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln so lange ein, bis eben alles Eisenoxyd gefällt ist; dieser Punkt lässt sich am plötzlichen Gerinnen des Eisennieder-

[1]) Stahl und Eisen **11**, 373.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 422 (1885).

schlags erkennen. Sollte die Flüssigkeit auch bei tüchtigem Umschütteln und Erwärmen nicht wasserklar werden, so gibt man noch weiter vorsichtig Zinkoxyd in kleinen Portionen hinzu, bis eine wasserklare Lösung erhalten wird. Der Eisenniederschlag darf jedoch nicht zu viel Zinkoxyd enthalten und muss die dunkelbraune Farbe des Eisenoxydhydrats zeigen. Eine etwaige milchige Trübung der Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure unter Umschütteln und Erwärmen entfernt. Nachdem man die Lösung jetzt auf 400 *cc* verdünnt und auf 80° C. erwärmt hat, ist dieselbe zur Titration bereit.

Zur Herstellung der Titerflüssigkeit werden 9 *g* Kaliumpermanganat in 1 *l* Wasser gelöst und durch ausgewaschenen Asbest in eine Spritzflasche filtriert, welche ein bequemes Füllen der Bürette gestattet. Bei der Titration lässt man einige Kubikzentimeter Permanganatlösung weniger zufliessen, als man voraussichtlich gebraucht, schüttelt tüchtig um und lässt soweit absitzen, dass sich die Farbe der Flüssigkeit beurteilen lässt. Alsdann gibt man so lange je ein Kubikzentimeter Permanganatlösung weiter hinzu, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln gerötet bleibt. Zur zweiten mafsgebenden Probe setzt man sofort die ganze erforderliche Chamäleonmenge, jedoch ein Kubikzentimeter weniger hinzu, als bei der Vorprobe gebraucht wurde, und fährt mit dem Zusatz um je 0,2 *cc* fort, bis die Flüssigkeit eine bleibende Rötung angenommen hat, welche 0,1 *cc* Permanganatlösung in 400 *cc* Wasser entspricht. Von den so gebrauchten Kubikzentimetern wird 0.1 *cc* in Abzug gebracht.

Bei der Stellung der Permanganatlösung auf Eisen oder Oxalsäure ergibt sich bekanntlich ein zu niedriges Resultat, da die Umsetzung bei der Mangantitration nicht unter ausschliesslicher Bildung von Mangandioxyd erfolgt. Der theoretische Titer erfordert daher eine Korrektur, welche sich aus der Permanganatlösung selbst ergibt, da wiederholt gefunden wurde, dass 100 *cc* einer beliebigen Permanganatlösung nach der Reduktion zu Manganoxydul bei der Titration mit derselben Permanganatlösung nicht wie berechnet 66,66 *cc*, sondern nur 66 *cc* erfordern.

A. Ledebur[1]) behauptet dagegen, dass der Titer auf Eisen mit 0,2946 multipliziert den richtigen Mangangehalt ergibt, wenn das freie Chlor vor der Titration vollständig weggekocht, ein grosser Zinkoxydüberschuss vermieden und die Lösung während des Zusatzes der Chamäleon-

[1]) A. Ledebur. Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien VI. Aufl., S. 28.

lösung in gelindem Sieden erhalten wird, um den Zutritt der Luft zu verhindern.

Es ist jedoch meist üblich den Titer der Permanganatlösung auf empirischem Wege zu ermitteln, indem man sie unter genau den gleichen Bedingungen auf eine Manganoxydullösung von bekanntem Gehalt einstellt, am besten auf die Lösung einer gleichartigen Substanz, deren Gehalt auf gewichtsanalytischem Wege genau bestimmt wird.

In Betreff der Ausführung ist noch zu bemerken, dass die Oxydation auch mit Baryum- oder Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden kann. Auch kann man sämtliche Eisensorten (besonders Ferrosilizium) in Salzsäure lösen, mit Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht scharf zur Trockne verdampfen. den Rückstand in Salzsäure lösen und mit Kaliumchlorat oxydieren. Von Flusseisen, Stahl, sowie solchen Erzen und Schlacken, welche mit Salzsäure einen manganfreien, gegen Permanganat indifferenten Rückstand geben, löst man 1 *g* in dem zur Titration bestimmten Kolben in 20 *cc* Salzsäure, oxydiert mit 3 *g* Kaliumchlorat, kocht und fällt mit Zinkoxyd. Andere Erze und Schlacken werden nach dem Aufschliessen und der Oxydation zur Trockne verdampft, filtriert, der Rückstand mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, die Schmelze wie die Probe behandelt und beide Lösungen vereinigt.

Substanzen, welche neben wenig Eisen so viel Phosphor oder Arsen enthalten, dass die entstehende Phosphorsäure oder Arsensäure bei der Fällung des Eisens nicht vollständig niedergeschlagen werden, versetzt man mit einer genügenden Menge manganfreiem Eisenoxyd oder 0.5 *g* eines Eisenerzes von bekanntem Mangangehalt.

Kupfer beeinflusst die Titrationen nicht. Nickel und Blei erhöhen das Resultat, wenn sie in grösserer Menge zugegen sind, Kobalt und Chrom, auch wenn sie in geringer Menge vorhanden sind. Kobalt, Nickel und Blei müssen daher vor der Titration abgeschieden werden, indem man die salzsaure Lösung mit Ammon und Schwefelammonium versetzt, mit Salzsäure wieder ansäuert, filtriert und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit chlorsaurem Kali oxydiert. Bei Gegenwart von Chrom fällt man das Mangan erst nach der Chloratmethode.

Das von der Kommission als dem Permanganatverfahren gleichwertig empfohlene Chloratverfahren[1]) nach H. Hampe und M. Ukena beruht auf der Abscheidung des Mangans als Mangandioxyd durch Einkochen

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 431 (1885) und **32**, 369 (1893).

der salpetersauren Lösung mit Kaliumchlorat. Der abfiltrierte Niederschlag wird in einer sauren Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalte gelöst und der Überschuss der letzteren mit Permanganatlösung zurücktitriert. Die Bedingungen für die vollständige Abscheidung des Mangans hat Hampe festgestellt. Die Lösung darf nur Nitrate enthalten und muss sehr konzentriert sein. Salzsäure darf nicht vorhanden sein, Schwefelsäure beeinträchtigt die Manganfällung nur, wenn sie in grösserer Menge vorhanden ist, und kann durch Baryumnitrat entfernt werden. Grössere Mengen von Kobalt, Blei und Wismut wirken insofern nachteilig, als sie zu geringem Teil als Sesquioxyd oder Superoxyd mit gefällt werden; es genügt in solchem Falle den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure und Oxalsäure zu lösen und nochmals mit Kaliumchlorat zu fällen.

Bei Anwendung der Methode löst man von Stahl 5 *g*, von Spiegeleisen 0,5 *g*, von Stahleisen und Thomaseisen 1 *g* in 70 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht, indem man dieselbe in Portionen zugibt. Von Ferromangan verwendet man 0,3 *g* und gibt die ganze Säuremenge auf einmal zu. Hierauf erhitzt man mit mäfsiger Flamme etwa eine Minute zum Kochen, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, lässt etwas abkühlen und gibt zu der noch heissen Flüssigkeit etwa 11 *g* Kaliumchlorat. Nun kocht man wieder bei mäfsiger Flamme binnen 25 Minuten auf ungefähr 30 *cc*, bei Ferromanganen so weit wie möglich, ein. Die Chlordämpfe müssen verschwunden und die Lösung über dem abgeschiedenen Mangandioxyd muss klar sein.

Von Giessereiroheisen löst man 2 *g* in 50 *cc* Salpetersäure, kocht auf die Hälfte ein und verdünnt vorsichtig mit 100 *cc* heissem Wasser. Man filtriert nunmehr durch ein Doppelfilter in den Fällungskolben, wäscht aus, kocht auf etwa 40 *cc* ein, gibt 11 *g* Kaliumchlorat hinzu und verfährt wie bei den übrigen Proben. Bei Eisenerzen werden 5 *g* in Salzsäure gelöst, der Rückstand abfiltriert und aufgeschlossen und beide Lösungen auf 500 *cc* gebracht. Von dieser Lösung werden 100 *cc* zur Trockne verdampft, mit Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht aufgenommen und mit wenig Wasser, hauptsächlich mit Salpetersäure, in den Fällungskolben gespült. Reiche Manganerze mit geringem Kieselsäuregehalt kann man direkt in Salpetersäure unter Zusatz einiger Kristalle Oxalsäure lösen und wie bei Ferromanganen verfahren.

Nach der Abscheidung des Mangans wird die konzentrierte Lösung äusserst vorsichtig mit Wasser verdünnt, ohne den Niederschlag auf-

zurühren, die klare Flüssigkeit wird durch ein Doppelfilter gegossen, dann der Niederschlag auf das Filter gebracht und vorsichtig viermal mit Wasser ausgewaschen. Ledebur schreibt vor, das Auswaschen fortzusetzen, bis Jodkaliumstärkelösung nicht mehr gebläut wird. Das Filtrat muss durch Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat auf einen etwaigen Mangangehalt geprüft werden; besser ist es, einige Kubikzentimeter des Filtrats mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure zu kochen und durch Asbest zu filtrieren.

Um die verschiedenen Übelstände beim Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags zu beseitigen, hat die Kommission einen selbsttätigen Verdrängungsapparat konstruiert.

Der ausgewaschene Niederschlag wird alsdann in einer abgemessenen Menge der Ferroammoniumsulfatlösung (14,3 *g* festes Salz und 10 *cc* konzentrierte Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser) gelöst. Man gibt zunächst etwa 10 *cc* in den Fällungskolben, durchstösst das Filter, spritzt den Niederschlag in den Kolben, betröpfelt das Filter mit der Ferrosulfatlösung und wäscht mit Wasser nach. Nachdem man nun weiter so viel Ferrosulfatlösung hinzugefügt hat, dass der Niederschlag vollständig gelöst ist, versetzt man mit Schwefelsäure (1 : 3) und titriert mit Permanganatlösung (1,15 *g* auf 1 *l*) zurück.

In Betreff der Titerstellung gilt das gleiche wie bei der Permanganatmethode. Richtige Resultate werden nur erhalten, wenn die Titerstellung genau wie die Bestimmung selbst ausgeführt wird. Zweckmäfsig löst man 0,1 *g* chemisch reines Kaliumpermanganat in 60 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht unter Zusatz von Oxalsäure und verfährt im übrigen wie oben.

Nach Ledebur[1]) hat man nach der Gleichung den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit 0,491 zu multiplizieren, um den Titer auf Mangan zu erhalten.

Ledebur bezeichnet das Chloratverfahren als gut geeignet zur Untersuchung von Eisenmangan, Spiegeleisen und allen Eisensorten mit niedrigem Siliziumgehalt. Ein hoher Siliziumgehalt kann das erforderliche Filtrieren erheblich verzögern, auch die Richtigkeit der Ergebnisse schmälern, weil durch die sich abscheidende Kieselsäure leicht ein Teil des Mangans ungelöst bleibt, der Zusatz von Flusssäure aber bei dem

---

1) A. Ledebur. Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien VI. Aufl., S 91.

Verfahren nicht tunlich ist. Nicht empfehlenswert ist das Verfahren auch für die Untersuchung graphithaltigen Eisens.

Über das Permanganatverfahren und das Chloratverfahren sind zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden, die zum Teil auch die anderen mafsanalytischen Methoden in Betracht ziehen. Manche Autoren beschränken sich auf eine kritische Prüfung der Methoden, andere dagegen befürworten mehr oder weniger weit gehende Abänderungen.

C. G. Särnstrom[1]) sowie Rud. Schöffel und Ed. Donath[2]) hatten die Titration des Mangans mit Permanganat in alkalischer Lösung empfohlen. Beide Verfahren geben jedoch zu niedrige Resultate. Schöffel und Donath[3]) haben dann später die folgende Abänderung vorgeschlagen. 1—2 *g* Ferromangan, Spiegeleisen oder Roheisen werden in Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung wird mit Kaliumchlorat oxydiert und nach dem Wegkochen des freien Chlors auf ein bestimmtes Volumen, auf 200—300 *cc*, gebracht. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird mit Natriumkarbonat annähernd neutralisiert und mit einem kleinen Überschuss von Zinkoxyd versetzt. In einem Kolben werden inzwischen 200—300 *cc* Wasser nebst etwa 30 *cc* einer gesättigten Zinkvitriollösung zum Kochen gebracht und eine abgemessene Menge Chamäleonlösung hinzugefügt. In die nahezu kochend heisse Chamäleonlösung spült man nun die neutrale Probelösung, bringt den Kolbeninhalt wieder zum Kochen und titriert nun mit einer Lösung von arseniger Säure (1,5—1,8 *g* As_2O_3 auf 1 *l* H_2O) den Überschuss der Chamäleonlösung zurück. Zur Titerstellung der arsenigen Säure erhitzt man ungefähr 300 *cc* Wasser zum Kochen, setzt 30—50 *cc* der gesättigten Zinkvitriollösung, etwas geschlämmtes Zinkoxyd und eine abgemessene Menge der Chamäleonlösung hinzu und lässt die Lösung der arsenigen Säure bis zur Entfärbung der Flüssigkeit einfliessen. Der Titer der Chamäleonlösung auf Mangan wird am besten auf gleiche Weise empirisch festgestellt, obwohl der theoretische Titer nur bei hohen Mangangehalten wahrnehmbare Differenzen ergibt.

Schöffel und Donath verfahren demnach in ähnlicher Weise wie C. Meineke[4]), welcher die zu prüfende Manganlösung in überschüssige Permanganatlösung einfliessen lässt und den Überschuss der

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 426 (1885).
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 427 (1885).
[3]) Monatshefte f. Chemie 7, 639.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 430 (1885).

letzteren mit Antimonchlorürlösung zurückbestimmt. C. Meineke[1]) hat seine Methode für Eisensorten dahin abgeändert, dass er von Ferromanganen und Spiegeleisen 0,5—1 *g*, von manganärmeren Eisen 1—2 *g* in 15 *cc* eines Gemisches von 3 Volumteilen verdünnter Schwefelsäure von 1,13 spezifischem Gewicht und 1 Volumteil Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht löst, zur Oxydation des Eisenoxyduls und der kohligen Stoffe mit 0,5 *cc* einer Chromsäurelösung (1:1) zum Kochen erhitzt und in einen 500 *cc* fassenden Messkolben bringt. Nach Zusatz von 20—25 *cc* kalt gesättigter Chlorbaryumlösung wird mit geschlämmtem Zinkoxyd in nicht zu grossem Überschuss neutralisiert, auf 500 *cc* aufgefüllt und die gemischte Lösung filtriert. Die weitere Ausführung erfolgt in der früher beschriebenen Weise mit dem Unterschied, dass man der Permanganatlösung anstatt Zinkvitriollösung 20 *cc* einer Chlorzinklösung (100 *cc* 25 *g* Zink enthaltend) beimischt. Aufserdem muss das Volumen des Niederschlags berücksichtigt werden, indem man die Resultate mit 0,9947 multipliziert oder anstatt 1 *g* 0,9947 *g* Substanz einwägt.

Fr. C. G. Müller[2]) bestätigte, dass die vorstehende Methode gute Resultate ergibt.

Auch nach E. Lax[3]) gibt das Verfahren von Meineke scharfe Resultate; eben so gute Ergebnisse liefert die Methode von Pattinson, während die Methode von Schöffel und Donath besondere Vorsichtsmafsregeln erfordert und die Chloratmethode keine Empfehlung verdient.

Périllon[4]) neutralisiert bei Anwendung der Permanganatmethode die salzsaure zu titrierende Lösung mit überschüssigem Baryumkarbonat und erwärmt auf 85° C.

A. Ghilain[5]) hat die Zuverlässigkeit der Permanganatmethode durch vergleichende Prüfung mit gewichtsanalytischen Methoden bewiesen.

F. Moldenhauer[6]) neutralisiert die manganhaltige, mit Salpetersäure oxydierte Lösung fast mit Natriumkarbonat, gibt dann Zinkoxyd hinzu, bringt in die milchige Flüssigkeit einige Gramm Ammonsulfat und titriert nach dem Erwärmen mit Permanganat. Zum Neutralisieren

---

1) Repert. d. analyt. Chemie 1886, S. 252.
2) Stahl und Eisen **6**, No. 9.
3) Inaugural-Dissertation Berlin 1887.
4) Bulletin de la société de l'industrie minér. 1884, livre 1.
5) Revue universelle 1888, S. 270.
6) Chemiker-Zeitung **15**, 13.

lässt sich eben so gut Ammoniak verwenden, wenn dieses frei von Teerbestandteilen ist und kein Permanganat reduziert.

In ähnlicher Weise verfährt H. Rubricius[1]), derselbe gibt jedoch vor der Titration anstatt Ammoniumsulfat 2—3 *g* Magnesiumsulfat hinzu.

A. Longi und S. Camilla[2]) erhitzen die mit 5 *cc* einer 20prozentigen Zinkvitriollösung versetzte und auf 200 *cc* verdünnte Manganlösung, welche weniger als 0,05 *g* Mangan enthalten muss, zum Kochen und titrieren mit einer $^1/_{10}$ Normallösung von Kaliumpermanganat. Die Verfasser stellten Kontrollbestimmungen an, indem sie den abfiltrierten und ausgewaschenen Manganniederschlag mit Jodkaliumlösung unter Zusatz von Salzsäure zersetzten und das freie Jod durch Titration mit Thiosulfat ermittelten.

Eine Abkürzung des Permanganatverfahrens hat M. A. von Reis[3]) vorgeschlagen, indem er das Eisen in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure löst und die Oxydation des Kohlenstoffs durch Baryumsuperoxyd vervollständigt. Zur Herstellung der Salpeterschwefelsäuremischung werden 275 Raumteile Wasser, 125 Raumteile Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht und 100 Raumteile konzentrierte Schwefelsäure gemischt. 1 *g* Roheisen wird in einer Porzellanschale in 25 *cc* des Säuregemisches gelöst und die Lösung in bedeckter Schale bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingekocht. Der Rückstand wird mit 100 *cc* Wasser und 10 *cc* des Säuregemischs erwärmt, die Lösung in einen Erlenmeyer'schen Kolben gespült und mit 3 *g* Baryumsuperoxyd und 5 *cc* konzentrierter Salpetersäure 2—3 Minuten zum Sieden erhitzt. Hierauf gibt man 300—400 *cc* Wasser von 90° C. hinzu, neutralisiert mit Zinkoxyd und titriert.

Handelt es sich um Proben, deren Fertigstellung erst nach mehreren Stunden nötig ist, so löst man von gewöhnlichem Roheisen 5 *g* in einem $^1/_2$ *l*-Kolben, von Spiegeleisen und Ferromanganen 5 *g* in einem 1 *l*-Kolben in 80 *cc* des Säuregemischs, indem man bei Roheisen nötigenfalls die Einwirkung durch Zusatz von Wasser mäfsigt. Die Lösung wird 3—4 Stunden auf etwa 100° C. erhitzt oder eine halbe Stunde lang gelinde gekocht. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt, und von Roheisen oder Spiegeleisen 100 *cc* und von Ferromanganen 50 *cc* unter Zusatz von 50 *cc* Wasser in einem Erlenmeyer'schen

[1]) Chemiker-Zeitung **15**, 882. **16**, 217 und **16**, 459.

[2]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 87; Bull. de la soc. chim. de Paris (3. sér.) **18**, 952

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 604 und 672.

Kolben mit 5 *cc* konzentrierter Salpetersäure und 3 *g* Baryumsuperoxyd gekocht; die weitere Ausführung erfolgt dann wie oben beschrieben. Bei Flusseisen wird 1 *g* mit 25 *cc* Säuregemisch gelöst, etwa 15 Minuten auf 100° C. erhitzt und wie bei den anderen Eisensorten weiter verfahren.

von Reis verwendet zwei verschiedene Permanganatlösungen, welche im Kubikzentimeter 0,005, beziehungsweise 0,001 *g* Mangan entsprechen; die erstere findet bei Ferromanganen und Spiegeleisen, die letztere bei Roheisen und Flusseisen Verwendung. Ausserdem gebraucht man zum Zurücktitrieren des Permanganatüberschusses eine neutrale Mangansulfatlösung, von welcher 1 *cc* einem Kubikzentimeter der schwachen Permanganatlösung entspricht. Ist man genötigt gewesen, das Permanganat mehrmals zuzufügen, so ist folgendes zu beachten: Bei mehr als zwei Zusätzen wird für jeden folgenden Zusatz 0,1 *cc* zugerechnet; dies gilt sowohl für die Zusätze von Permanganat wie von Mangansulfat.

Zur Herstellung der Permanganatlösung werden 76,4 *g*, beziehungsweise 382 *g* chemisch reines Kaliumpermanganat in einigen Litern warmem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung auf 40 *l* verdünnt. Zur Titerstellung werden 0,5 *g* chemisch reines Kaliumpermanganat mit Salzsäure verdampft, das Manganchlorür wird mit 50 *cc* Wasser aufgenommen, 10 *cc* konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt, die Lösung mit siedendem Wasser auf 400—500 *cc* verdünnt und nach dem Neutralisieren mit Zinkoxyd die Permanganatlösung eingelassen. Bei der Titerstellung der schwachen Lösung wird die Lösung des Manganchlorürs auf 500 *cc* gebracht und hiervon werden 100 *cc* verwandt. Die Stärke der Lösungen ist richtig, wenn von beiden 34,8 *cc* verbraucht werden. Die zum Zurücktitrieren benutzte Lösung bereitet man durch Auflösen von 19,9 *g* kristallisiertem Mangansulfat in 5 *l* Wasser und gibt, um Algenbildung zu vermeiden, 5 *g* Quecksilberchlorid hinzu.

L. Rürup[1]) erhielt sowohl nach der Permanganatmethode, als auch nach der Chloratmethode gute Resultate. Bei Anwendung der Permanganatmethode wurden 4 *g* Stahl in 75 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht gelöst, die Lösung wurde zuletzt unter Zusatz von 1 *g* Ammonnitrat zur Trockne gebracht und der Rückstand 5 Minuten über der direkten Flamme erhitzt. Alsdann wurde mit 30 *cc* konzentrierter Salzsäure aufgenommen, mit 40 *cc* Schwefelsäure (1 : 1) bis zum Ent-

[1]) Chemiker-Zeitung **20**, 337.

weichen von Schwefelsäuredämpfen verdampft und die Lösung der Sulfate in einen Literkolben gebracht. Nach dem Neutralisieren der verdünnten Lösung mit Natriumkarbonat wurde das Eisen mit Zinkoxyd gefällt, bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrate wurden $^3/_4\,l$ mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Chamäleonlösung titriert. Die Resultate werden durch etwa noch vorhandene Salzsäure nicht beeinträchtigt, dagegen fielen die Resultate stets zu niedrig aus, wenn noch freies Zinkoxyd in der filtrierten Lösung war.

Die Methode bewährte sich auch, als das Eisen mit Natriumsulfat in der Kälte gefällt wurde. Hierbei wurde der Stahl wie oben in Salpetersäure, jedoch unter Zusatz von 10 *cc* Salzsäure gelöst und die Lösung in einem Literkolben genau mit Natriumkarbonat neutralisiert. Nach Zufügen von 18 *g* Natriumsulfat wurde bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtriert. $^3/_4\,l$ des Filtrats wurden sodann mit 15 *g* Zinkvitriol versetzt, zum Sieden erhitzt und titriert.

Bei der Chloratmethode bewirkte Rürup die Abscheidung des Mangans im wesentlichen wie bei der Ford'schen Methode[1]) und führte die titrimetrische Bestimmung in üblicher Weise aus.

Eine Abänderung der Permanganatmethode zur Bestimmung des Mangans in metallischen Produkten hat G. Giorgis[2]) vorgeschlagen, indem er die mit Natriumkarbonat neutralisierte und wieder mit einem Tropfen Salpetersäure versetzte Eisenmanganlösung in eine kochende, mit Natriumnitrat gesättigte $^1/_{20}$ Normallösung von Kaliumpermanganat eingiesst und den Überschuss des letzteren in einem aliquoten Teil des Filtrats mit einer Chromsulfatlösung zurückbestimmt.

In ähnlicher Weise gelingt auch die Bestimmung des Chroms, doch muss in diesem Falle die Salpetersäure ausgeschlossen und das Natriumnitrat durch eine Lösung von Kaliumkarbonat und Kaliumhydroxyd ersetzt werden.

Bei der Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen löst H. Brearley[3]) 1—1,5 *g* in Salzsäure und fällt die oxydierte und mit Natriumkarbonat neutralisierte Lösung mit Natrium- oder Ammoniumazetat.[4]) Die Fällung

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 436 (1904).

2) Gazz. chim. ital. **26**, II, 528; Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **18**, 952.

3) Chem. News **75**, 18.

4) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 434 (1904).

wird in einem Kolben vorgenommen, welcher eine einem Volum von 1 *l* entsprechende Marke trägt, und die kochende Lösung in einen Literkolben mit graduiertem Halse gebracht. Nachdem das Volumen festgestellt ist, bringt man die Flüssigkeit wieder in den Fällungskolben zurück, lässt absitzen und zieht mit Hilfe eines Hebers 500 *cc* der klaren Flüssigkeit durch ein Asbestfilterrohr ab. Bei dem Abmessen und der Berechnung wird die Temperatur und das Volumen des Eisenniederschlags berücksichtigt. Man neutralisiert die abgekühlte Lösung mit Natriumkarbonat, versetzt wieder mit Essigsäure oder Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion und giesst die Lösung unter Umschwenken in eine Flasche, welche Permanganatlösung in geringem Überschuss und 10 *cc* einer 20 prozentigen Zinksulfatlösung enthält. Nach einigen Minuten filtriert man einen aliquoten Teil der Flüssigkeit, säuert an und bestimmt den geringen Überschuss des Permanganats durch Titration mit Ferroammoniumsulfatlösung unter Zurücktitrieren mit Permanganatlösung.

Brearley zieht die Titration mit Permanganat in der Kälte vor, da hierbei die zufällige und unvermeidliche Gegenwart organischer Substanzen nur von geringem Einfluss ist.

C. Ramorino[1]) löst 2 *g* Stahlspäne in 30 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und erhitzt zum Kochen bis die nitrosen Dämpfe verjagt sind. Man gibt nun 20 *cc* Bromsalzsäure (10 *cc* starkes Bromwasser und 10 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht) hinzu und kocht 10 Minuten zur Entfernung des Broms. Alsdann verdünnt man mit 200 *cc* kaltem Wasser, bringt in einen Literkolben, gibt 25 *g* Zinkoxyd und 200 *cc* kochendes Wasser hinzu und titriert nach kurzem Stehen mit Permanganat.

F. W. Daw[2]) löst 0,5 *g* des manganhaltigen Eisens in 30 *cc* Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und verdampft unter Zusatz von 15 *cc* 50 prozentiger Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Die Lösung der Sulfate wird in einem 1 *l* fassenden Kolben auf etwa 500 *cc* verdünnt, die freie Säure mit Sodalösung abgestumpft und das Eisen mit einem geringen Überschuss von Zinkoxyd gefällt. Die Flüssigkeit wird mit dem Niederschlag zum Sieden erhitzt und mit einer Permanganatlösung, die auf ein Ferromangan von bekanntem Gehalt eingestellt wird, titriert.

---

[1]) Moniteur scientifique **16**, (726) 419.
[2]) Chem. News **79**, 25.

G. Auchy[1]) gibt zu der Lösung eines Eisenerzes 7 *g* Chlorammonium, verdünnt auf 400—500 *cc* und setzt in der Kälte eine Lösung von kohlensaurem Natron, zuletzt tropfenweise, bis zur schwachen, bleibenden Trübung hinzu. Nun wird unter Umrühren zum Sieden erhitzt, wobei das Eisen gefällt wird. Alsdann gibt man noch 1 *cc* Sodalösung (500 *g* kristallisierte Soda auf 1 *l*) hinzu und titriert mit Permanganatlösung.

Die folgende Abänderung des Volhard'schen Verfahrens wird von G. T. Dougherty[2]) in Anwendung gebracht. 1 *g* Gusseisen wird in 20 *cc* Salpetersäure von 1,13 spezifischem Gewicht, Stahl in 15 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht gelöst. Die Lösung wird in einem Messkolben von 300 oder 400 *cc* mit Zinkoxyd in geringem Überschuss versetzt, bis zur Marke aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen werden von der nur leicht milchig getrübten Flüssigkeit 150 *cc* oder 200 *cc* abdekantiert und diese Menge in bekannter Weise mit Permanganatlösung (3,9 *g* $KMnO_4$ auf 2 *l*) titriert.

Nach R. Namias[3]) ist es ratsam, bei Anwendung der Permanganatmethode das zu untersuchende Metall in reiner Salzsäure in der Wärme aufzulösen und erst nach beendeter Lösung Salpetersäure zuzusetzen, weil sich sonst leicht organische Verbindungen bilden, welche das Permanganat reduzieren.

Der Verfasser geht von reinem Kaliumpermanganat aus, indem er auserlesen gute Kristalle durch Kochen mit Salzsäure in Manganchlorür verwandelt und aus dessen Lösung mit Natriumkarbonat Mangankarbonat abscheidet. Das letztere wird alsdann in Manganoxyduloxyd übergeführt und der aktive Sauerstoff desselben mit titrierter Ferrosulfatlösung bestimmt.

Bei der Bestimmung des Mangans in Schlacken versetzt G. L. Norris[4]) 1 *g* Substanz mit 1—2 *cc* Wasser und 50 *cc* Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht, erhitzt zum Sieden und gibt 3—4 *cc* Flusssäure hinzu. Nach beendeter Zersetzung wird das Mangan mit Kaliumchlorat niedergeschlagen und titrimetrisch bestimmt. Erze werden mit Salpetersäure

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **19**, 139. — Chem. Centralblatt **68**, I, 883.

[2]) The Iron Age 1902. — Chem. News **86**, 28.

[3]) Annuario Soc. chim. Milano 1899, S. 54. — Chem. Centralbl. **70**, I. 1224.

[4]) The Journ. of anal. and appl. chem. **5**, 430.

erhitzt und die Manganoxyde durch Zufügen einiger Kristalle Weinsteinsäure gelöst, worauf man die klare Lösung noch mit 3—4 *cc* Flusssäure versetzt, um den Rückstand aufzuschliessen. Bei sehr eisenhaltigen Erzen gibt man am besten die Weinsteinsäure und Flusssäure gleichzeitig zu. Die weitere Behandlung erfolgt dann wie bei den Schlacken.

C. Bastin[1]) löst den nach dem Chloratverfahren abgeschiedenen Manganniederschlag in Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure und titriert den Überschuss der Oxalsäure mit Permanganat zurück.

In derselben Weise verfährt F. Jean[2]).

Über den Oxydationszustand des beim Ausfällen nach dem Chloratverfahren erhaltenen Manganniederschlags haben F. A. Gooch und M. Austin[3]) Untersuchungen angestellt. Die schwankenden Resultate der Methode wurden bisher darauf zurückgeführt, dass der Niederschlag keine konstante Zusammensetzung besitzt. Die Verfasser fanden, dass auch die Möglichkeit einer Beimengung des schwer löslichen Chlorats in Betracht zu ziehen ist. Dieselben empfehlen daher, das schwer lösliche Kaliumchlorat durch das löslichere Natriumchlorat zu ersetzen, dessen Anwendung auch seiner leichten Zersetzbarkeit wegen vorteilhaft erscheint. Erhitzt man reines Mangannitrat mit 85 *cc* starker Salpetersäure und 5 *g* Natriumchlorat 5 Minuten zum Sieden, gibt dann 15 *cc* Salpetersäure und nochmals einige Kristalle Natriumchlorat hinzu und unterbricht das Erhitzen, sobald die Flüssigkeit wieder kocht, so enthält das sich ergebende Filtrat kein oder höchstens Spuren von Mangan. Nur bei anhaltendem Kochen findet ein Verlust von 0,001—0,003 *g* Mangan statt. Zweckmäfsig erscheint ein Überschuss von Chlorat und Filtrieren der unverdünnten Salpetersäure durch Asbest.

Zur Bestimmung des Oxydationszustandes der Manganniederschläge benutzten die Verfasser die Methode von Pickering[4]), nach welcher das höhere Oxyd mit angesäuerter Jodkaliumlösung zersetzt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat bestimmt wird, sowie das Verfahren von Deshayes[5]). Das letztere haben die Verfasser dahin abgeändert, dass sie die Oxyde auf eine Lösung von arseniger Säure unter gelindem Erwärmen bei Gegenwart von Schwefelsäure einwirken liessen, die Lösung

1) Moniteur scientifique 6, 639.
2) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) 9, 248.
3) Zeitschrift für anorgan. Chemie 17, 253.
4) Journal of the Chemical Society 37, 128.
5) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) 29, 54.

nach Zusatz einer genügenden Menge von Weinsteinsäure mit Kaliumbikarbonat neutralisierten und den Überschuss der arsenigen Säure mit Jodlösung zurückbestimmten. Um die Genauigkeit festzustellen, mit welcher sich nach diesen Methoden die Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs in Manganniederschlägen ausführen lässt, wurden zunächst die folgenden Versuche vorgenommen. Es wurden abgemessene Mengen einer durch Asbest filtrierten Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt durch Mangansulfat gefällt und die sich ergebenden Hydroxydniederschläge, welche den gesamten disponiblen Sauerstoff des Permanganats enthalten mussten, nach beiden Methoden untersucht. Aus dem disponiblen Sauerstoff dieser Niederschläge berechnen sich gegenüber den theoretischen Werten Abweichungen von — 0,0004 bis + 0,0007, beziehungsweise — 0,0004 bis 0,0008 *g* Mangan auf 0,11 — 0,135 *g* theoretisch als MnO_2 gefälltes Mangan. Es führen demnach beide Methoden zu ziemlich guten Daten, vorausgesetzt, dass den Niederschlägen kein Eisen beigemengt ist. Die bei dem Chloratprozesse erhaltenen Manganniederschläge ergaben bei gleicher Prüfung auf etwa 0,12 *g* Mangan um 0,0017 bis 0,0056 *g* Mangan zu wenig, woraus hervorgeht, dass die Oxydationsstufe des Mangans nicht als diejenige des Dioxyds angesehen werden kann. Um einen Manganniederschlag zu erhalten, dessen Sauerstoffgehalt dem Dioxyd entspricht, liessen die Verfasser nach den Angaben von Wright und Menke[1]) eine im Überschuss vorhandene, verdünnte und mit Zinksulfat versetzte Lösung von Kaliumpermanganat bei 80° C. unter gutem Durchmischen auf Mangansulfat einwirken.

Zu einem anderen Ergebnis war A. Carnot[2]) bei der Bestimmung des Oxydationszustandes der durch Fällung mit Kaliumchlorat erhaltenen Manganniederschläge gelangt. Nach demselben erhält man sowohl bei einmaliger als auch bei wiederholter Fällung reines Dioxyd, wenn der Niederschlag zuerst mit kaltem und dann mit kochendem Wasser ausgewaschen wird.

Carnot hat auch den Oxydationszustand der unter Anwendung anderer Oxydationsmittel erhaltenen Manganniederschläge bestimmt. Die Zusammensetzung des Niederschlags, welcher durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd aus ammoniakalischer Lösung erhalten wird, entspricht

[1]) Journal of the chemical Society **37**, 36.
[2]) Comptes rendus **116**, 1375.

der Formel $5\,MnO_2$, MnO, so dass auf 5 Äquivalente verwendbaren Sauerstoffs 6 Äquivalente Mangan in Rechnung kommen. Der störende Einfluss grösserer Mengen von Ammonsalzen kann durch vermehrten Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verhindert werden. Bei Gegenwart von Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt wird ein kleiner Teil dieser Metalle mit niedergeschlagen, in solchem Falle muss daher der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und nochmals niedergeschlagen werden.

Bei grösseren Mengen von Kupfer, Nickel und Zink genügt eine dreimalige Fällung, bei Kobalt ist dagegen eine fünfmalige Fällung erforderlich. Weniger gut geht die Abscheidung des Mangans neben grösseren Mengen von Eisen, so dass es sich in solchen Fällen empfiehlt, das Mangan zunächst nach dem Chloratverfahren abzuscheiden, den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Lösung zu bringen und erst dann mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammon zu fällen.

Die Bestimmung des Mangans in dem durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak erhaltenen Manganniederschlag kann nach Carnot[1]) auch auf gasvolumetrischem Wege erfolgen, indem man den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt und das Mangan nach obiger Formel aus dem entwickelten Sauerstoff ableitet.

Wird das Mangan mit Brom und Ammoniak in der Kälte so gefällt, dass das Brom längere Zeit in fast neutraler Lösung einwirkt, oder indem man wiederholt Brom und Ammoniak hinzugibt, so entspricht die Zusammensetzung des Niederschlags der Formel Mn_6O_{11}. Vor der titrimetrischen Bestimmung muss der Niederschlag jedoch sehr lange mit kochendem Wasser ausgewaschen werden.

Die Überführung der Manganoxyde in Oxyduloxyd durch Glühen bei Luftzutritt wird durch verschiedene Nebenumstände beeinflusst und ist auch aus dem Grunde wenig zu empfehlen, weil 1 Äquivalent Sauerstoff 3 Äquivalenten Mangan entspricht. Unsicher ist auch die Umwandlung des Mangans in Dioxyd durch Eindampfen der salpetersauren Lösung zur Trockne und Glühen des erhaltenen Rückstandes, selbst bei mehrfacher Wiederholung der Operation.

Nach einem älteren Vorschlag von Belani löst man 2 *g* Roheisen in wenig Salpetersäure, fällt das Eisen in bekannter Weise nach der Azetatmethode und scheidet das Mangan nach partieller Filtration mit

---

[1]) Comptes rendus **116**, 1295; vergl. auch diese Zeitschrift **30**, 221 (1891).

starkem Bromwasser unter Aufkochen ab. Der abfiltrierte Niederschlag wird in einer sauren Ferrosulfatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und mit Chamäleonlösung titriert.

C. Reinhardt[1]) änderte dieses Verfahren ab, indem er das zu untersuchende Eisenerz, Spiegeleisen oder Ferromangan in Salzsäure löst, mit Salpetersäure oxydiert und die Lösung in einem $^1/_2$ Literkolben mit Zinkoxyd neutralisiert. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird die durchgeschüttelte Lösung filtriert, und 250 *cc* des Filtrats werden mit 20 *cc* Natriumazetatlösung (500 *cc* kristallisiertes Natriumazetat und 50 *cc* 50 $^0/_0$ Essigsäure auf 2 *l*), 10—25 *cc* suspendiertem, basischem Ferrisulfat (25 *cc* enthaltend 0,25 *g* Eisen) und 20—35 *cc* Bromwasser versetzt. Die Lösung wird hierauf bis zum Verschwinden des Bromgeruchs gekocht, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit einer abgemessenen Menge einer sauren Oxalsäurelösung (16 *g* Oxalsäure und 400 *cc* konzentrierte Schwefelsäure auf 2 *l*) unter Zufügen von Wasser erwärmt. Nach beendeter Reduktion wird die überschüssige Oxalsäure mit Permanganatlösung (24 *g* festes Salz auf 4 *l*) zurücktitriert.

An derselben Stelle teilt Reinhardt seine Erfahrungen über das Permanganatverfahren von N. Wolff, sowie die abgeänderte Methode von Meineke mit und beschreibt weiter einige Abänderungen der Hampe'schen Chloratmethode.

Nach Reinhardt bewirkt man den Aufschluss manganreicher Erze mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salzsäure, verdampft bis die meiste Schwefelsäure vertrieben ist und entfernt den Rest der Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumnitrat. Nach einem zweiten Vorschlage glüht man das mit Oxalsäure gemischte Erz im Wasserstoffstrom und löst in Salpetersäure, oder man löst das Erz in starker Salzsäure und verdrängt dieselbe nach Zusatz von Glasperlen durch wiederholtes Einkochen mit Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht. Die weitere Ausführung erfolgt ohne wesentliche Änderung.

A. H. Low[2]) löst 0,5 *g* des auf Mangan zu untersuchenden Erzes in einer hinreichenden Menge Salzsäure oder Königswasser, kocht bis die freie Säure nahezu entfernt ist, verdünnt mit 75 *cc* heissem Wasser und versetzt mit überschüssigem Zinkoxyd. Man erhitzt zum Kochen, gibt 25 *cc* bis höchstens 50 *cc* Bromwasser hinzu und kocht wieder

[1]) Stahl und Eisen **6**, 150.
[2]) Journ. of anal. and appl. chem **6**, 663.

1—2 Minuten bis der Überschuss des Broms entfernt ist. Alsdann filtriert man den Niederschlag, welcher noch überschüssiges Zinkoxyd enthalten muss, ab, wäscht mit heissem Wasser aus, bringt den Niederschlag samt Filter in das Fällungsgefäss zurück und gibt 50 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) hinzu. Hierauf lässt man eine abgemessene Menge titrierter Oxalsäurelösung zufliessen, erhitzt bis der Manganniederschlag gelöst ist und titriert nach dem Verdünnen mit Wasser den Überschuss der Oxalsäure mit Permanganat zurück.

W. S. Thomas[1]) konnte nach der Methode von Low keine befriedigenden Resultate erhalten. Die Volhard'sche Permanganatmethode bezeichnet derselbe als rasch ausführbar und für die meisten Fälle als genügend genau.

W. A. Noyes und G. H. Clay[2]) empfehlen die zu analysierende Substanz in Salpetersäure oder Königswasser zu lösen, die Lösung mit Natriumkarbonat annähernd zu neutralisieren und mit Zinkoxyd zu fällen. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird sodann das Mangan mit Natriumazetat und Bromwasser gefällt und die weitere Bestimmung in der üblichen Weise ausgeführt.

Nach der ursprünglichen Methode von J. Pattinson[3]) wird das Mangan als Hyperoxyd bei Gegenwart einer genügenden Menge von Eisenchlorid mit Chlorkalklösung oder Bromwasser abgeschieden, indem man die schwach saure Lösung mit dem Oxydationsmittel versetzt, auf 60—70° C. erhitzt und überschüssigen kohlensauren Kalk hinzugibt. Bei der titrimetrischen Bestimmung wird der Niederschlag in einer sauren Lösung von Ferrosulfat gelöst und der Überschuss des letzteren mit Kaliumbichromatlösung zurückbestimmt.

R. W. Atkinson[4]) bezeichnete die nach diesem Verfahren sich ergebenden Resultate als durchschnittlich um 0,4 % zu niedrig, was von Pattinson[5]) in einer Entgegnung bestritten wurde. J. Pattinson hat jedoch später in Gemeinschaft mit H. S. Pattinson[6]) das Verfahren in einigen Punkten abgeändert und beschreibt dasselbe in folgender Weise. Man löst die zu untersuchende Probe, welche nicht mehr als

---

1) The Journal of the American chemical Society **17**, 341.
2) The Journal of the American chemical Society **24**, 243.
3) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 346 (1880).
4) The Journ. of the Soc. of chem. Ind. **5**, 365.
5) The Journ. of the Soc. of chem. Ind. **5**, 422.
6) The Journ. of the Soc. of chem. Ind. **10**, 333.

etwa 0,25 *g* Mangan enthalten darf, in Salzsäure und oxydiert, im Falle Spiegeleisen oder Ferromangan vorliegt, mit 3—4 *cc* Salpetersäure. Enthält die Lösung mehr Mangan als Eisen, so wird soviel Eisenchloridlösung hinzugefügt, dass annähernd die gleichen Mengen von Eisen und Mangan vorhanden sind. Der Überschuss der freien Säure wird durch Zufügen von kohlensaurem Kalk so weit neutralisiert, dass die Lösung eine schwache Rotfärbung annimmt, worauf man dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure eben wieder zum Verschwinden bringt. Man gibt nun 30 *cc* einer Chlorzinklösung hinzu (etwa 0,5 *g* metallisches Zink enthaltend), erhitzt zum Kochen und verdünnt mit kochendem Wasser auf ungefähr 300 *cc*. Alsdann versetzt man mit 60 *cc* Chlorkalklösung und gibt zu der klaren Flüssigkeit schliesslich 3 *g* in 15 *cc* kochendem Wasser aufgeschlämmtes Calciumkarbonat hinzu. Nachdem die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, rührt man kräftig um und wiederholt das Umrühren nach Zugabe von 2 *cc* Methylalkohol. Der Niederschlag wird auf ein grosses Filter gebracht, zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Wasser von etwa 65° C. ausgewaschen, bis das letzte Waschwasser auf Jodkaliumstärkepapier nicht mehr reagiert. In das Fällungsgefäss wird nun eine bestimmte Menge einer schwefelsauren Ferrosulfatlösung abgemessen und der Niederschlag samt Filter hinzugebracht. Nach beendeter Lösung des Niederschlags wird mit kaltem Wasser verdünnt und der Überschuss des Ferrosulfats mit Kaliumbichromat zurückbestimmt.

Zur Herstellung der Chlorkalklösung werden etwa 33 *g* Chlorkalk in 1 *l* Wasser gelöst, die Lösung filtriert und die zur Fällung erforderliche Menge mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Lösung eine schwach grüngelbe Färbung annimmt. Bei Verwendung von Bromwasser werden etwa 22 *g* Brom in 1 *l* Wasser gelöst und von dieser Lösung 90 *cc* zur Fällung benutzt. Die Unannehmlichkeit des Arbeitens mit Brom kann vermindert werden, wenn man die Bromlösung vor dem Eintragen in die Manganlösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, bis das Brom nahezu aber nicht vollständig gebunden ist. Zu bemerken ist, dass die Temperatur der Lösung nach beendeter Fällung etwa 77° C. betragen soll. Die reduzierende Wirkung des Filtrierpapiers auf Bichromat und Ferrisulfat lässt sich ausschliessen, wenn das Filter vor dem Gebrauche mit Chlor- oder Bromwasser behandelt und dann ausgewaschen wird. Blei, Kupfer und Nickel bewirken in Mengen unter 1 % nur eine unbedeutende Erhöhung des Resultats. Kobalt oder

Chrom sind in hohem Grade nachteilig, kommen jedoch in Manganerzen und Eisensorten meist nur in geringen Mengen vor.

Nach F. Jean[1]) empfiehlt sich die Pattinson'sche Methode namentlich dann, wenn fortlaufend eine grosse Anzahl von Manganbestimmungen auszuführen ist.

Nach F. Ulzer und J. Brüll[2]) wird die mit Zinkoxyd vom Eisenoxyd befreite, etwa 0,1 *g* Mangan enthaltende Lösung mit 20 *cc* einer 5 prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, Ätznatron zugefügt, solange noch ein Niederschlag entsteht, und aufgekocht.

Nach dem Erkalten wird der Niederschlag wieder in Lösung gebracht, indem man eine abgemessene Menge einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt und verdünnte Salpetersäure hinzugibt und gelinde erwärmt. Man erhitzt dann bis nahe zum Sieden und bestimmt den Oxalsäureüberschuss mit Permanganatlösung zurück. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass die Zusammensetzung des Manganniederschlags der Formel $5\,MnO_2, MnO$ entspricht.

Zum Lösen der Eisenproben hat sich das von G. Weissmann angegebene Säuregemisch, bestehend aus 10 Volumteilen konzentrierter Salpetersäure, 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen Wasser bewährt; während des Eindampfens wurden noch etwa 10 *cc* konzentrierte Salzsäure zugefügt.

Der Bericht wird im nächsten Heft fortgesetzt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung von Balsamen und Harzen berichte ich im Anschluss an das Referat im vorigen Hefte (S. 523) weiter.

Über den Harzbalsam von Abies canadensis haben A. Tschirch und Ed. Brüning[3]) Studien gemacht. Der Kanadabalsam stammt

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **9**, 248.

[2]) Mitteil. technolog. Gew Mus., Wien 1895, S. 312. — Stahl und Eisen **16**, 633.

[3]) Archiv d. Pharmazie **238**, 487.

von Abies canadensis (L) Miller, welche in den nördlichen und nordwestlichen Staaten Nordamerikas und in Britisch-Nordamerika bis zum 62° nördlicher Breite wächst; hauptsächlich kommt dieser Baum auf den höheren Rücken der Alleghanies von Georgia bis Kanada vor.

Die Versuche der Verfasser haben Resultate ergeben, die sich kurz wie folgt zusammenfassen lassen. Der Kanadabalsam besteht aus:

I. Freien Harzsäuren. Die Hauptmenge ist amorph, nur ein kleiner Teil kristallisiert.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erhält man die Kanadinsäure $C_{19}H_{34}O_2$. Dieselbe ist durch Bleisalze fällbar. Sie gibt keine Verseifungszahlen.

Aus den Natriumkarbonatausschüttelungen resultieren 3 Säuren:

1. Die kristallisierende Kanadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$. Dieselbe ähnelt in vieler Beziehung der Abietinsäure, so in der Kristallform und prozentischen Zusammensetzung. Sie unterscheidet sich aber von derselben durch den Schmelzpunkt und die Nichtfällbarkeit ihrer alkoholischen Lösung durch alkoholische Bleiazetatlösung. Beim sogenannten Verseifen bindet die Kanadolsäure noch ein zweites Atom Kalium. Sie gibt also sogenannte Säure- und Verseifungszahlen. Der Grund für diese Erscheinung ist derselbe, wie bei der Larizinolsäure aus Lärchenterpentin.

2. Die amorphen α- und β-Kanadinolsäuren $C_{19}H_{30}O_2$. Beide unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Bleisalze und scheinen sehr nahe mit einander verwandt zu sein. Sie geben nur Säurezahlen.

Alle vier Säuren unterscheiden sich in ihrer prozentischen Zusammensetzung nur durch den verschiedenen Wasserstoffgehalt.

II. Einem Resen: $C_{21}H_{40}O$.
III. Ätherischem Öl.
IV. Spuren Bersteinsäure, Bitterstoff, sowie geringen Mengen verunreinigender Substanzen.

Die Säuren geben zum Unterschied von dem Resen cholesterinähnliche Reaktionen. Besonders dürfte die Tschugräff'sche Reaktion geeignet sein, Säuren und Resen der Koniferenharze zu unterscheiden.

Die prozentische Zusammensetzung des Kanadabalsams ist folgende:

		%
Ammoniumkarbonat-lösliche Teile zirka 13 %	Kanadinsäure	13
Soda-lösliche Bestandteile zirka 50 %	Kanadolsäure	0,3
	α- und β-Kanadinolsäure	48—50
Soda-unlösliche Bestandteile zirka 35 %	Ätherisches Öl	23—24
	Resen: 5 % als Abscheidung . . ; 7 % im Rückstand nach dem Ausschütteln	11—12
Spuren Bernsteinsäure, Bitterstoff und verunreinigende Substanzen		1—2

Die Bestimmungen der Säure- und Verseifungszahlen des Kanadabalsams führten die Verfasser in der beim Lärchenterpentin beschriebenen Weise aus. Die Säurezahl des Balsames schwankt zwischen 82,18 und 86,10. Bei der Verseifung auf heissem Wege wurde ungefähr die doppelte Menge Kaliumhydroxyd gebraucht.

Die kalte Verseifung war nach 24 Stunden beendet, bei der heissen Verseifung zeigte sich, dass die erhaltenen Zahlen schwanken, es ist möglich, dass bei längerem Erhitzen Zersetzung eintritt.

Dieselben Verfasser [1]) berichten weiterhin über den Harzbalsam von Picea vulgaris, den Juraterpentin.

Der Juraterpentin wird im schweizerischen Jura, hauptsächlich in Soulce und Tramdan im Delsberger Tal, von Picea vulgaris Link, der Rottanne oder Fichte gewonnen.

Die Resultate, welche die Verfasser bei ihren Untersuchungen erhalten haben, sind kurz zusammengefasst folgende:

Der Juraterpentin enthält:

a) Freie Harzsäuren, von denen die eine kristallinisch ist; die Hauptmenge ist amorph.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat isoliert man die Picea-Pimarinsäure, welcher die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ zukommt.

Aus den Natriumkarbonatausschüttelungen erhält man drei Säuren. Der kleinere Teil ist kristallinisch. Dieser Säure, der Picea-Pimarsäure, kommt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu. Sie stimmt vollständig mit Pimarsäure überein.

[1]) Archiv d. Pharmazie 238, 616.

Der amorphe Teil lässt sich durch Blei in zwei isomere Säuren, α- und β-Picea-Pimarolsäure trennen. Beide bilden Bleisalze. Sie haben die Zusammensetzung $C_{25}H_{44}O_2$.

b) Resen $C_{21}H_{36}O$, welches in Alkohol unlöslich ist.

c) Ätherisches Öl. Dieses zeigt dasselbe Verhalten, wie gewöhnliches Terpentinöl. Durch Wasserdampfdestillation lässt es sich völlig vom Harz trennen.

d) Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff und Farbstoff, neben geringen Mengen verunreinigender Substanz und Wasser.

Sowohl die kristallisierende Picea-Pimarsäure als auch die amorphen Säuren geben keine sogenannten Verseifungszahlen.

Bei der Ausführung der Cholesterinreaktionen geben die Säuren die gleichen und dem Cholesterin sehr ähnliche Färbungen, während das Resen ziemlich abweichende Reaktionen gibt.

100 Teile des gereinigten Juraterpentins enthalten:

		%
Soda-löslicher Teil zirka 53 %	An Ammoniumkarbonat gehend:	
	Picea-Pimarinsäure $C_{13}H_{20}O_2$	2—3
	An Natriumkarbonat gehend:	
	Picea-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$	1,5—2
	α- und β-Picea-Pimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$.	48—50
Soda-unlöslicher Teil	Ätherisches Öl	32—33
	Resen $C_{21}H_{36}O$	10—12
zirka 2 %	Spuren Bernsteinsäure, Farbstoff, Bitterstoff neben etwas verunreinigender Substanz und Wasser . . .	1—2

Die von den Verfassern in bekannter Weise bestimmten Säure- und Verseifungszahlen des Juraterpentins ergaben als Säurezahl 127,07 bis 115,19, als Verseifungszahl 130,33 bis 117,72. Die Versuche zeigen, dass sowohl bei der kalten wie bei der heissen Verseifung dieselben Zahlen erhalten werden. Ebenso ist die Differenz zwischen den Säure- und Verseifungszahlen so gering, dass dieselbe nur durch die nicht zu vermeidenden Fehler bei der Titration oder durch die bei der Verseifung eintretende geringe Zersetzung bedingt sein wird.

A. Tschirch und E. Brüning[1]) berichten ferner über die Untersuchung des Harzbalsams von Pinus Pinaster.

Der französische oder Bordeaux-Terpentin wird von Pinus-Pinaster Solander (Pinus maritima Poiret) gesammelt. In Frankreich

---

[1]) Archiv d. Pharmazie 238, 630.

scheint nur diese Seestrandfichte bei der Gewinnung der Droge in Betracht zu kommen. In Westfrankreich wird Pinus Pinaster, hauptsächlich in dem Département de la Gironde, zum Zwecke der Terpentingewinnung angebaut.

Aus den Resultaten der Versuche der Verfasser ergibt sich folgende Zusammensetzung des Bordeaux-Terpentins:

a) Freie Harzsäuren.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonatlösung erhält man die Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$. Dieselbe ist amorph.

Durch Natriumkarbonatausschüttelungen erhält man:

1. Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$, gut kristallisierend.

2. α- und β-Pimarolsäure. Beide sind amorph und lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bleisalze trennen. Sie sind beide sehr nahe mit einander verwandt und besitzen die Formel $C_{18}H_{26}O_2$ In vieler Beziehung stimmen sie mit der Pimarsäure überein. Sie sind Homologe derselben und der Abietinsäure.

b) Resen. Dasselbe verhält sich gegen Kali völlig indifferent. Es ist jedoch infolge des hartnäckig anhängenden Öles nicht rein und fest zu erhalten.

c) Ätherisches Öl. Der Hauptbestandteil ist leicht flüchtig, der kleinere Teil schwer flüchtig und schwer vollständig vom eigentlichen Harzkörper zu trennen. Dieser Teil des Öles verharzt sehr leicht.

d) Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen.

Die Pimarsäure gibt ebensowenig wie die amorphen Säuren eine Verseifungszahl. Die isolierten Säuren verhalten sich gegen Basen wie einbasische Säuren.

In 100 Teilen Bordeaux-Terpentin sind enthalten:

		%
Soda-löslicher Bestandteil zirka 64 %	An Ammonkarbonat:	
	Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$	6—7
	An Natriumkarbonat:	
	Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$	8—10
	α- und β-Pimarolsäure $C_{18}H_{26}O_2$ . . .	48—50
Soda-unlöslicher Bestandteil zirka 34 %	Ätherisches Öl {leicht flüchtig 25—26 %, schwer flüchtig 3—4 „} .	28—29
	Resen	5—6
zirka 2 %	Spuren Bernsteinsäure, Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen	1—2

Nach dem Vorgang anderer Forscher haben sich auch die Verfasser mit der Frage beschäftigt, ob das Harz infolge Oxydation des ätherischen Öles durch Luftzutritt entsteht, oder ob es das Ergebnis physiologischer Umbildungen und Vorgänge im Pflanzenorganismus ist. Während es keinem Chemiker bis jetzt gelungen ist, durch Oxydation des ätherischen Öles zu den eigentlichen Harzsäuren zu gelangen, konnten Liebermann[1]), Haller und Vesterberg aus Koniferenharzsäuren durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Kohlenwasserstoffe darstellen, die zu den Terpenen gehören.

Die Verfasser haben nun versucht, durch Oxydation von Oleum Terebintinae gallicum an der Luft zu dem gewünschten Resultate zu gelangen, das Ergebnis dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen, dass bei der Oxydation des Terpentinöles an der Luft hauptsächlich ein resenartiger Körper entsteht und nur sehr wenig einer Resinolsäure. Die Verfasser neigen deshalb der Ansicht zu, dass die Resene der Terpenharze (die Terporesene) in engeren Beziehungen zu den Terpenen, besonders den Polyterpenen, stehen als die Resinolsäuren. Die Verfasser halten es nicht für sehr wahrscheinlich, dass die in den Resinolsäureharzen (Terpenharzen) gefundenen Resene stets einer nachträglichen Verharzung des ätherischen Öles ausserhalb der Pflanze ihre Entstehung verdanken.

Bei der Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen im Bordeaux-Terpentin erhielten die Verfasser als Säurezahl 123,62 und als Verseifungszahl 125,74 bis 126,36. Die Säure- und Verseifungszahl fallen demnach zusammen.

Ed. Hirschsohn[2]) berichtet über die Untersuchung zweier Proben von Chiosterpentin; auf die Resultate dieser Untersuchungen kann ich hier nicht näher eingehen, sondern muss auf das Orginal verweisen, da eine Wiedergabe der Versuche zu weit führen würde.

A. Tschirch und B. Niederstadt[3]) berichten über die Untersuchung des neuseeländischen Kauri-Busch-Kopals von Dammara australis.

Der Name Kopal stellt keinen einheitlichen Begriff für das Harzprodukt einer bestimmten Pflanze oder Pflanzenfamilie dar, sondern ist, wie der Name Dammar ein Sammelname für recente, recentfossile und fossile Harze teils nicht mehr existierender, teils noch existierender

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1884 (1884).
[2]) Pharm. Centralhalle **45**, 17.
[3]) Archiv d. Pharmazie **239**, 145.

Bäume, die hauptsächlich zu den Familien der Amherstieen, Cynometreen, Dipterocarpeen und Koniferen gehören. Die weichen Kopalsorten nennt man auch wohl Anime, eine Bezeichnung, die übrigens für alle im englischen Handel vorkommenden Kopale üblich ist.

Die Verfasser haben bei ihren Untersuchungen Resultate erhalten, aus welchen hervorgeht, dass der neuseeländische Kauri-Busch-Kopal besteht aus:

I. Freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph und nur ein kleiner Teil kristallinisch ist.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erhält man die kristallinische Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$; sie verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure.

Aus den Natriumkarbonatausschüttelungen resultieren zwei amorphe, der Kaurinsäure homologe Säuren α- und β-Kaurolsäure $C_{12}H_{20}O_2$, beide sind von gleicher prozentischer Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen alkoholische Bleiazetatlösung.

Aus den Kalihydratausschüttelungen gewinnt man zwei verschiedene amorphe Harzsäuren, die Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$, aus dem in Alkohol unlöslichen Bleisalz isoliert, und die Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$, die man aus dem in Alkohol löslichen Bleisalz erhält. Alle Säuren geben nur Säurezahlen, keine Verseifungszahlen.

II. Einem resenartigen Körper, dem Kauroresen, das sich gegen Kalihydrat völlig indifferent verhält und nicht analysenrein zu erhalten war.

III. Ätherischem Öl.

IV. Spuren Bitterstoff.

100 Teile des neuseeländischen Kauri-Busch-Kopals sind zusammengesetzt:

		%
Soda-löslicher Teil 73—75 %	An Ammoniumkarbonat gehend:	
	Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$	1,50
	An Natriumkarbonat gehen:	
	α- und β-Kaurolsäure $C_{12}H_{20}O_2$	48—50
	An Kalihydrat gehend:	
	Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$ / Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$	20—22
Soda-unlöslicher Teil 24—25 %	Ätherisches Öl	12,5
	Resen	12,2
	Bitterstoff	0,5—1

Der Kauri-Busch-Kopal verhält sich ganz wie ein Koniferenharz, und seine Abstammung von einer Dammara erscheint also auch durch die Analyse bestätigt.

Als Säurezahlen fanden die Verfasser im Kauri-Busch-Kopal bei der direkten Titration 104,5, bei der indirekten 110,1; was die Verseifungszahl anlangt, so erhielten die Verfasser sowohl bei der kalten wie auch bei der heissen Verseifung dieselben Zahlen; die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl ist so geringfügig, dass man auf Grund dieser Differenz eine Esterzahl nicht aufstellen kann. Die Jodzahl der Droge liegt bei 45,72.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Eiweissstoffe. Die wichtigsten analytischen Arbeiten der letzten Zeit über Eiweissstoffe, die von Osborne, sind den Lesern dieser Zeitschrift durch das deutsche Original bekannt. Hervorzuheben wären sonst noch die folgenden Angaben:

S. W. Cole konnte zeigen, dass eine Reihe von Eiweissreaktionen, die auf Färbung beruhen, dem Tryptophan zukommen. Die Liebermann'sche Reaktion (Eiweiss mit Alkohol und Äther gewaschen, dann mit rauchender Salzsäure erhitzt, Blaufärbung) beruht auf der aus dem Äther entstandenen Glyoxylsäure. Auch die Furfurol-Reaktion (Eiweiss mit Rohrzucker oder Furfurol und starker Salzsäure erhitzt gibt purpurrote Farbe) und die Reichl'sche Reaktion (Eiweiss mit starker Salzsäure, einem Tropfen $FeCl_3$ und einer geringen Menge eines aromatischen Aldehyds, zum Beispiel Benzaldehyds, erhitzt gibt Blaufärbung) beruhen auf der Tryptophangruppe des Eiweisses.

W. J. Gies[2]) hat eine neue Eiweissreaktion angegeben, die auf der gleichzeitigen Anwesenheit von Dichromation und Wasserstoffionen beruht. Fügt man zu einer Eiweisslösung verdünnte Kaliumbichromatlösung, so entsteht keine Fällung, wohl aber entsteht auf weiteren Zusatz von Säure ein feiner, gelber Niederschlag. Bei Gelatine und Proteosen

---

[1]) Journ. of Physiol. **30**, 311.

[2]) American Journ. of Physiolog. **8**, 15.

verschwindet der Niederschlag beim Erwärmen, erscheint aber beim Abkühlen wieder.

Für die Unterscheidung der Eiweissstoffe tragen natürlich noch immer die physikalischen Methoden sehr wesentlich bei. So konnte E. Reiss[1]) mit Hilfe des sehr genauen Pulfrich'schen Eintauchrefraktometers den Brechungskoëffizienten für Eiweisslösungen bestimmen und damit zeigen, dass die Globuline des Blutserums wahrscheinlich mit einander identisch sind. Interessanter noch ist es, dass es Gamgee und seinen Mitarbeitern W. Jones und A. C. Hill[2]) gelungen ist zu zeigen, dass alle Nukleo-Proteïde im weiteren Sinne des Wortes, das heisst einschliesslich der sogenannten Nukleïne, rechtsdrehende Verbindungen sind, und dass beim Übergang eines Nukleoproteïds in ein Nukleïn, das heisst bei Abspaltung von Eiweissmolekülen das spezifische Drehungsvermögen zunimmt. Durch Anwendung eines Landolt'schen Lichtfilters für rote Strahlen (Doppelkammer von je 2 *cm* Tiefe mit Lösungen von 0,005 $^0/_0$ Hexamethylpararosanilin-Kristallviolett 5 B O und 10 prozentiges Kaliumchromat), wobei eine Bogenlampe als Lichtquelle diente, konnte sogar auch gezeigt werden, dass Hämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin rechtsdrehend sind, während das in ihnen enthaltene Globin, wie alle anderen Eiweissstoffe, linksdrehend ist.

Für die Untersuchung von Eiweissstoffen und Kohlehydraten scheint das von Siedentopf und Zsigmondy gebaute Ultramikroskop auch von praktischer Bedeutung werden zu sollen. Wie Raehlmann[3]) gezeigt hat, sieht man mit demselben in allen wässrigen Eiweisslösungen kleinste Teilchen bis zur Feinheit von etwa 5—10 $\mu\mu$, so auch in Gewebsflüssigkeiten und im Eiweissharn. Ebenso zeigen auch die Lösungen von Dextrin, Gummi arabicum, Traubenzucker und Milchzucker solche ultramikroskopische Teilchen, die das Licht grösstenteils oder völlig polarisieren. Sehr charakteristisch verhält sich das Glykogen im Mikroskop; setzt man unter dem Ultramikroskop Diastase zu einer Glykogenlösung, so ändert sich sofort das Bild und wird dem bei anderen Kohlehydraten ähnlich.

Bei der Bestimmung des sogenannten Amidstickstoffs der Eiweisskörper wird bekanntlich die Zersetzungsflüssigkeit zunächst

---

1) Hofmeisters Beiträge 4, 150.
2) Ebenda 4, 1 u. 10.
3) Münchener medic. Wochenschrift 48, 2089.

mit Magnesia destilliert. Fr. Müller[1]) weist nun nach, dass auch die geglühte Magnesia stets Kohlensäure enthält, welche bei der Stickstoffbestimmung in die Vorlage übergeht und zu Fehlern Anlass gibt; der Inhalt der Vorlage muss daher zur Vertreibung der Kohlensäure vor der Titrierung gekocht werden.

Als ein neues Reagens auf Cystin bezeichnet Ali Riza[2]) das saure Quecksilbersulfat, das mit der genannten Aminosäure einen amorphen, weissen Niederschlag bildet, aus dem durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff das reine Cystin wieder gewonnen werden kann.

Als Trennungsmittel zur Unterscheidung der Hexonbasen benutzt H. Steudel[3]) die von L. Knorr dargestellte Pikrolonsäure, das 1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-4-Nitro-5-Pyrazolon, es gibt mit Arginin eine in Wasser und Alkohol nur sehr wenig lösliche Verbindung (Schmelzpunkt 225°), auch die Verbindung mit Histidin ist in Wasser ziemlich schwer löslich, mit Lysin dagegen bildet sich eine solche nicht.

Zur quantitativen Eiweissbestimmung benutzt E. Reiss[4]) das Pulfrich'sche Refraktometer. Er hat gefunden, dass der Brechungskoëffizient für 1 prozentige Serumeiweisslösung 0,00172, für die Nichteiweisskörper des Serums 0,00247 beträgt. Zur Bestimmung des Eiweissgehaltes einer Flüssigkeit wird von ihrem Brechungskoëffizienten der Anteil der nicht eiweissartigen Stoffe und der des Wassers, letzterer ist 1,3220, subtrahiert. Das Verfahren wird sich wohl hauptsächlich dort empfehlen, wo nur wenig Material zur Verfügung steht.

Bei der Schwefelbestimmung im Leim hat O. Krummacher[5]) mit der Liebig'schen Methode keine guten Werte erhalten; da auch die Langbein'sche mafsanalytische Methode bei Gegenwart von Salpetersäure nur orientierende Werte gab, so hat K. die Bestimmung mit der Mahler'schen Bombe ausgeführt wobei er zur Oxydation komprimierten Sauerstoff anwandte. Das Verfahren hat den Vorteil, dass keine fremden Substanzen entstehen, die einzige notwendige Vorsichtsmafsregel besteht im absolut festen Verschluss der Bombe.

Für die Bestimmung des Eiweiss- und Stickstoffgehaltes der Fäzes macht A. Zaitschek[6]) darauf aufmerksam, dass beim Trocknen der

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 38, 286.
[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] 29, 249.
[3]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie 37, 219.
[4]) Archiv f. exp. Path. u. Pharm. 21, 18.
[5]) Zeitschrift f. Biologie 45, 310.
[6]) Pflüger's Archiv 98.

Fäzes meist ein beträchtlicher N-Verlust eintritt, der bei Fleischfressern grösser ist als bei Pflanzenfressern. Dieser Verlust hängt vom Gehalt des Kotes an N-haltigen, nichteiweissartigen Substanzen, wahrscheinlich auch von seinem Wassergehalt ab. Da auch das Trocknen mit Säurezusatz nicht immer den N-Verlust völlig hindert, so sind genaue Resultate nur durch Bestimmung des N-Gehaltes in mehreren Proben des frischen Kotes zu erzielen.

Blut. Die kolorimetrische Bestimmung des Eisens im Blute von A. Jolles ist verschiedentlich nachgeprüft worden. Zu sehr ungünstigem Resultat kam Schwenkenbecher [1]); infolge der mit dem Grade der Verdünnung sehr rasch wachsenden Zersetzlichkeit des Eisenrhodanids nimmt die Intensität der Färbung bereits während der Untersuchung ständig ab. Eine zuverlässige kolorimetrische, respektive spektrophotometrische Eisenbestimmung ist daher mit der Rhodanreaktion nicht durchführbar. Dasselbe behauptet M. Pekár [2]), der auch die bei der Veraschung stattfindende Fleckenbildung als Verlustquelle anführt. Auf die Replik von Jolles [3]) gegen Schwenkenbecher kann nur verwiesen werden, er führt an, dass Oppenheim und Löwenbach gute Resultate erhalten haben. Zu gleichen kam übrigens auch E. Boetzelen [4]).

M. Pekár verfährt zur Eisenbestimmung in folgender Weise: In einen kleinen Glaszylinder von 10 *g* Gewicht mit eingeschliffenem Glasstöpsel werden 2—4 Tropfen Blut hineingewogen, dann 12 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 6 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zugesetzt, nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad eingetrocknet und dann nochmals in der gleichen Weise mit derselben Menge Königswasser behandelt. Der hellgelbe Rückstand wird mit wenig Chlorammonium und wenigen Tropfen Schwefelammonium behandelt, das abfiltrierte und ausgewaschene Schwefeleisen wird nun in salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser gelöst und aus der Lösung mit wenigen Tropfen Ammoniak kolloidal gefällt. Zur Bestimmung dient als Vergleichslösung eine aus Mohr'schem Salz in gleicher Weise hergestellte kolloidale Lösung.

---

1) Deutsch. Arch. f. klin. Med. **75**, 480.
2) Orvosi Hetilap 1903. S. 44.
3) Deutsch. Arch. f. klin. Med. **76**, 501.
4) Münchener medic. Wochenschrift **49**, 366.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Zum Nachweis von Strychnin macht H. Enell[1]) darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart von Salpetersäure, oder, wenn das Strychnin als Strychninnitrat vorhanden ist, die Reaktion mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat nur sehr undeutlich oder gar nicht eintritt. In diesem Falle muss man statt des sauren chromsauren Kalis übermangansaures Kali anwenden. Die Reaktion tritt jedoch auch in diesem Falle, wenn freie Salpetersäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorhanden ist, erst ein, wenn man eine grosse Menge von dem Reagens zugesetzt hat, indem erst dann die Färbung von kirschrot in violett übergeht.

Nun ist aber die mit Kaliumpermanganat erhaltene Reaktion, wie Enell weiter ausführt, nicht allein für Strychnin charakteristisch. Auch bei anderen Körpern tritt bei Zusatz von Flückiger's Reagens (0,02 *g* Kaliumpermanganat, 30 *cc* Schwefelsäure, 10 *cc* Wasser) eine violette Färbung auf, so zum Beispiel bei Pflanzenpulvern, Stärke, Zucker, Glyzerin, Weinsäure, Anilin, Antipyrin, Thallin, Atropin, Morphin, Pilokarpin, Emetin, etc. etc. Doch dauert die Violettfärbung nicht so lange an, sondern verschwindet grösstenteils bald wieder. Immerhin kann man sich bei dem Nachweis von Strychnin nicht allein auf diese Reaktion verlassen.

Die Ermittelung von Blutflecken mit Hilfe der van Deen'schen Reaktion ist nach Tarugi nicht einwandsfrei, da ebenso wie bei Blut auch bei Gegenwart von Rhodankalium durch alkoholische Guajakharzlösung und ozonisiertes Terpentinöl eine Blaufärbung eintritt. Tarugi schreibt dies der Bildung von Caro'scher Säure zu, die durch Einwirkung des Ozons aus dem Terpentinöl auf den Schwefel des Rhodankaliums entstände. Vitali[2]) tritt dieser Ansicht entgegen. Nach seinen Untersuchungen hängt die Stärke der auch durch Rhodankalium bewirkten Blaufärbung mit obigen Reagenzien ab von der grösseren oder geringeren Verunreinigung des käuflichen Rhodankaliums mit einem Eisenoxydulsalz. Die mit ganz reinem Rhodankalium eintretende Reaktion ist schwach.

---

[1]) Pharm. Zeitung **47**, 248; durch Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **5**, 939.

[2]) Boll. chim. farm. **42**, 177; durch Chemiker-Zeitung **27**, R. 217.

Allerdings ist Vitali — und seine Versuche haben es bestätigt — ebenso wie Tarugi der Ansicht, dass die dabei entstehende, wenn auch geringe Blaufärbung in der Bildung von Caro'scher Säure oder von Überschwefelsäure oder einer anderen oxydierenden Verbindung ihren Grund hat.

Die Rhodanverbindungen, die sich in tierischen Flüssigkeiten, wie Harn und Speichel vorfinden, sind darin in so geringer Menge vorhanden, dass eine Verwechslung mit Blutflecken ausgeschlossen erscheint.

O. Rossel[1]) empfiehlt auf Grund seiner Versuche die van Deen'-sche Reaktion als die zuverlässigste zum Blutnachweis.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Fluors. Für das Atomgewicht des Fluors sind bis jetzt sehr verschiedene Werte gefunden worden. Die bis zum Jahre 1886 von Davy. Berzelius, Dumas und Anderen dafür angegebenen Zahlen schwanken zwischen 17,92 und 20,33. Diese grosse Differenz zeigen allerdings nur die Angaben von Fremy, die anderen Forscher fanden einen sich der Zahl 19 sehr annähernden Wert.

Von neueren Forschern haben sich Christensen[2]) und Moissan[3]) mit dieser Materie eingehender beschäftigt. Ersterer fand für das Atomgewicht des Fluors die Zahl 18,99, letzterer je nach den Verbindungen, auf Grund deren Analyse er es berechnete, zwischen 19,02 und 19,09 schwankende Zahlen.

Nun veröffentlicht Julius Meyer[4]) eine ausführliche Abhandlung über denselben Gegenstand. Verlassung zu seinen Untersuchungen gab ihm erstens die Tatsache, dass das Atomgewicht des Fluors schon als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte anderer Elemente, wie des Niobs, Tantals, Siliziums und Zirkoniums gedient hat, und dann auch der Umstand, dass er die bisher von den anderen oben angeführten

---

1) Deutsch. Arch. f. klin. Med. **76**, 505.
2) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 129.
3) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 399.
4) Zeitschrift f. anorg. Chemie **36**, 313.

Forschern angewandten Methoden keineswegs für einwandsfrei hält, zumal die Atomgewichte der Elemente, in Verbindung mit welchen das Fluor bei den betreffenden Arbeiten isoliert und gewogen wurde, keineswegs feststehen, sondern erst neuerdings Änderungen erfahren haben.

Seine Bestimmungen führte Meyer aus durch Überführen von gewogenem Calciumoxyd in Fluorcalcium.

Das Ausgangsmaterial wurde hergestellt aus reinem Calciumnitrat des Handels, aus dessen Lösung Baryum- und Strontiumspuren durch einige Tropfen Schwefelsäure gefällt wurden. Hierauf wurde 5 mal in Platinschalen umkristallisiert, das Nitrat getrocknet, in Ätheralkohol gelöst, die Lösung wieder eingedampft. Das Nitrat wurde nun in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit überschüssigem Ammoniumkarbonat digeriert. Das so erhaltene Calciumkarbonat erwies sich bei der Analyse als ganz rein. Es wurde durch Glühen im elektrischen Ofen (nach Holborn) in Calciumoxyd umgewandelt. Meyer überzeugte sich vorher davon, dass sich der Platintiegel ohne Gewichtsänderung im elektrischen Ofen glühen liess.

Der Tiegel war mit einem aufgeschliffenen Deckel mit 2 Ansatzröhren versehen, der gestattete, das Glühen in einem Strome reiner, trockener Luft vorzunehmen. Die Ansatzröhren konnten während des Erkaltens und Wägens mit eingeschliffenen Platinstopfen verschlossen werden. Das so erhaltene Calciumoxyd erwies sich als frei von Karbonat und von Superoxyd. Um es in Fluorcalcium überzuführen, wurde es mit Wasser versetzt, in reiner Salzsäure gelöst und wiederholt mit Flusssäure eingedampft. Letztere war aus reiner Handelsware durch Ausfällung des Kieselfluorwasserstoffs mit Kaliumkarbonat, Abgiessen, Entfärben mit Kaliumpermanganat und Destillation im Platinapparate hergestellt. Das eingedampfte Fluorcalcium wurde schliesslich auf Rotglut erhitzt und gewogen. Seine Farbe war weiss, seine Reaktion neutral, so dass hierdurch auch die Abwesenheit von unverändertem Calciumoxyd und freier Flusssäure nachgewiesen wurde.

Bei 5 einwandsfreien Versuchen erhielt Meyer folgende Resultate:

Tabelle I.

1.	6,1868 *g*	CaO	gaben	8,6194 *g*	$CaFl_2$.
2.	4,2725 «	CaO	«	5,9534 «	$CaFl_2$.
3.	6,2915 «	CaO	«	8,7637 «	$CaFl_2$.
4.	5,7753 «	CaO	«	8,0466 «	$CaFl_2$.
5.	4,9824 «	CaO	«	6,9409 «	$CaFl_2$.

Auf den luftleeren Raum reduziert und unter Berücksichtigung des Wassergehalts der Luft ändern sich obige Zahlen folgendermaſsen:

Tabelle II.

1.	6,1883 *g*	CaO	gaben	8,6215 *g*	$CaFl_2$.
2.	4,2736 «	CaO	«	5,9548 «	$CaFl_2$.
3.	6,2931 «	CaO	«	8,7658 «	$CaFl_2$.
4.	5,7767 «	CaO	«	8,0485 «	$CaFl_2$.
5.	4,9836 «	CaO	«	6,9426 «	$CaFl_2$.

Aus diesen Zahlen wurde nun das Atomgewicht des Fluors berechnet, und zwar unter der Annahme, dass das Atomgewicht des Calciums = 40,136 ist. Die erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Tabelle III.

	Gehalt des $CaFl_2$ an Fluor	Atomgewicht d. Fluors
1.	48,855	19,036
2.	48,862	19,042
3.	48,845	19,029
4.	48,857	19,038
5.	48,851	19,033

Das Mittel der 5 Resultate beträgt 19,036. Den wahrscheinlichen Fehler gibt Meyer mit ± 0,00149 an. Der gefundene Wert liegt zwischen den von Moissan und Christensen für das Atomgewicht des Fluors angegebenen Zahlen.

Berichtigung.

Im Jahrgang 48 dieser Zeitschrift, Seite 280, Zeile 1—8 von oben lies „51 *g* Magnesiumchlorid und 53 *g* Ammoniumchlorid auf 1 Liter, das heisst eine $^n/_2$-Lösung von Magnesiumchlorid und $^n/_1$-Lösung von Ammoniumchlorid“ statt „102 *g* Magnesiumchlorid und 53 *g* Ammoniumchlorid auf 1 Liter, das heisst eine $^n/_1$-Lösung von beiden.“



Untersuchung über die Kupfertitration mit Jodkalium und die Anwendbarkeit derselben bei Gegenwart von Eisen und Arsen.

Von

L. Moser.

Die Methode der Kupferbestimmung auf maſsanalytischem Wege nach de Haën[1]) stützt sich bekanntlich auf die Tatsache, dass aus einer Kupferoxydsalzlösung durch Jodkalium Kupferjodür ausgeschieden und eine äquivalente Menge Jod frei wird, nach der Gleichung:

$$2 CuSO_4 + 4 JK = 2 CuJ + 2 K_2SO_4 + J_2.$$

Das ausgeschiedene Jod titriert de Haën mit schwefliger Säure. Er arbeitet in neutraler Lösung, fügt aber hinzu, dass wenig freie Schwefelsäure ohne Nachteil darin enthalten sein kann. Dagegen schliesst er Salzsäure, Salpetersäure und merkwürdigerweise auch Essigsäure von vorn herein aus. Rümpler[2]) scheint von der Arbeit de Haën's keine Kenntnis gehabt zu haben, da er einige Jahre später eine Methode zur Titrierung von Kupferoxydsalzen mittels Jodkaliums veröffentlichte. Er verfährt ähnlich wie de Haën, nur benutzt er zur Titrierung des ausgeschiedenen Jodes das Natriumthiosulfat. Zur Bestimmung des Kupfers in eisenhaltigen Kupfererzen schlägt er vor, die Lösung der Metallsalze mit einem Überschuss von Ammoniak zu versetzen, vom ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat abzufiltrieren, den Überschuss des Ammoniaks mit Schwefelsäure zu neutralisieren und in dieser Lösung das Kupfer zu bestimmen.

So ausgeführt, ergeben sich verschiedene Fehlerquellen. Mohr[3]) fand, dass frisch gefälltes Kupferjodür freies Jod aufnimmt, eine Wahrnehmung, die schon Meidinger früher gemacht hatte. Ausserdem ist das Resultat abhängig von der Konzentration der Kupfersalzlösung;

---

1) Liebig's Annalen **91**, 237 (1854).

2) Journ. f. prakt. Chemie **105**, 193 (1868); diese Zeitschrift **8**, 465.

3) Mohr-Classen, Titriermethoden, 6. Aufl., S. 329.

dann aber auch von der Menge des zugesetzten Jodkaliums. Neuere Angaben über die besten Arbeitsbedingungen für diese Methode konnte ich in der Literatur nicht finden. Low[1]) hat die Methode für die Bestimmung des Kupfers in Erzen dahin ausgearbeitet, dass er das Kupfer durch Aluminium abscheidet. Er verwendet zur Titerstellung reines Kupfer, das er in Salpetersäure löst, die Lösung engt er dann stark ein, setzt Wasser zu, übersättigt endlich mit Ammoniak und kocht 1 Minute auf. Es ist hier die Gefahr vorhanden, dass trotz des Kochens Spuren von nitrosen Dämpfen zurückgehalten werden, die dann auf's Jodkalium unter Jod-Abscheidung einwirken können. Nun setzt er Essigsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 40 *cc*, gibt 3 *g* Jodkalium hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat.

Am Schlusse seiner Ausführungen erwähnt er, dass Arsen nicht störend auf die Titration einwirke. Diese Beobachtung Low's ist entschieden falsch, da Arsensäure bei Gegenwart von Essigsäure aus Jodkalium Jod frei macht. Wenn er trotzdem gute Resultate erhielt, so dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass die grösste Menge des Arsens bei der Fällung des Kupfers durch Aluminium als Arsenwasserstoff weggeht.

In neuester Zeit hat Litterscheid[2]) die Arbeitsweise dahin modifiziert, dass er eine zuvor mit schwefliger Säure vermischte, neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlösung mit einer $^1/_{10}$-Normal-Jodkaliumlösung im geringen Überschuss versetzt, dann einige Zeit stehen lässt, vom ausgeschiedenen Kupferjodür abfiltriert und einen aliquoten Teil des Filtrates mit einem Überschuss einer $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung versetzt, welch' letzteren er mit einer $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung zurücktitriert. Nach seinen Angaben erhält er gute Resultate, doch hat die Methode den Nachteil, dass ihre Anwendung bei Gegenwart von Eisen und Arsen ausgeschlossen und dass sie überdies eine doppelte Restmethode ist.

Ich wollte nun untersuchen, unter welchen Bedingungen die Methode von de Haën die besten Resultate ergibt, und die Abhängigkeit der letzteren feststellen in Bezug auf:

---

1) Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung 1895, S. 174; diese Zeitschrift **39**, 193.

2) Diese Zeitschrift **41**, 219 (1902).

1. Verdünnung,
2. Menge des zugesetzten Jodkaliums,
3. Anwendung in neutraler oder saurer Lösung,
4. Zeit, welche vergeht vom Zusatz des Jodkaliums bis zur Titration.

Überdies wollte ich die Ausführung der Methode bei Gegenwart von Eisen und Arsen modifizieren und so ihre Anwendbarkeit erweitern.

Die zur Verwendung kommenden Lösungen waren: Eine $^1/_{10}$- und $^1/_2$-Normal-Kupfersulfatlösung, deren Gehalt an Kupfer mehrmals elektrolytisch bestimmt wurde, dann eine $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und eine $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung. Der Titer der Jodlösung wurde mit einer $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung gestellt, deren Wirkungswert mit Blumendraht von genau bekanntem Eisengehalt bestimmt wurde. Zu erwähnen ist, dass sämtliche Messgeräte kontroliert wurden, um Büretten- und Pipettenfehler auf ein Minimum zu beschränken.

1. Einfluss der Verdünnung.

Zuerst sollte der Einfluss der Konzentration in neutraler Lösung festgestellt werden. Die Versuche wurden mit einer $^1/_2$-normalen und einer $^1/_{10}$-normalen Kupfersulfatlösung ausgeführt.

Bei einer Konzentration, wie sie de Haën in seinen Analysenbeispielen anwendet (0,5 *g* Cu auf 100 *cc* Flüssigkeit) erhielt ich mit der Elektrolyse übereinstimmende Zahlen. Wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, dann erhielt ich niedrigere Resultate.

a) Angewendet 10 *cc* $^1/_2$-Normal-Kupfersulfatlösung.

No.	H_2O *cc*	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	Elektrolytisch gefunden Cu *g*
1	0	25,68	0,1561	0,1560
2	0	25,66	0,1560	0,1560
3	50	25,6	0,1556	0,1560
4	50	25,65	0,1557	0,1560
5	100	25,5	0,1550	0,1560

b) Angewendet 50 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Kupfersulfatlösung.

No	H_2O *cc*	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	Elektrolytisch gefunden Cu *g*
1	0	26,19	0,1592	0,1610
2	0	26,20	0,1593	0,1610
3	50	26,15	0,1590	0,1610
4	100	26,04	0,1583	0,1610
5	200	25,90	0,1574	0,1610

In neutraler Lösung erhält man also bei genügender Konzentration derselben gute Resultate. Der Grund hierfür ist, wie schon Traube gefunden hat, darin zu suchen, dass sich neben dem Kupferjodür auch Kupferjodid bildet und dadurch die ausgeschiedene Jodmenge zu gering ist. Wir haben hier ein Gleichgewicht zwischen Jod, Kupferjodid und Kupferjodür. Die Konzentration des letzteren ist konstant, da es sich als Bodenkörper vorfindet. Die Reaktion ist keine vollständige, sie verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad Cu^{\cdot\cdot} + 2J' = CuJ + J$$

$$\text{II.} \quad CuJ + J \rightleftarrows CuJ_2.$$

Im ersten Augenblicke, wenn noch nicht genügend Jodkalium eingetragen ist, wird sich hauptsächlich Kupferjodid bilden, und erst bei zunehmender Konzentration wird die Gleichung II im Sinne von rechts nach links verlaufen. Um nun den Reaktionsverlauf möglichst in der angegebenen Richtung zu beschleunigen, nimmt man das ausgeschiedene Jod durch Natriumthiosulfat weg, dadurch erhöht man die Konzentration des einen Bestandteiles auf der linken Seite der Gleichung und beschränkt also den Vorgang von links nach rechts auf ein Minimum.

Versuche, die ich ausführte, bestätigten diese Annahme vollkommen. Man kann den Niederschlag von Kupferjodür durch Zugabe von sehr viel Wasser in Lösung bringen, und erhält eine Flüssigkeit, welche die blaue Farbe des Cupriions angenommen hat, und in der, nach einiger Zeit, keine Spur freien Jods durch Stärkelösung nachweisbar ist.

Aus den beiden Tabellen ist ersichtlich, dass das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeit keinesfalls 100 *cc* übersteigen soll, vorausgesetzt, dass man in neutraler Lösung arbeitet. Ein weiterer Nachteil eines grossen Flüssigkeitsvolumens ist noch der, dass es dabei, infolge des angsamen Reaktionsverlaufes der Gleichung II von rechts nach links,

bei der Titration mit Natriumthiosulfat öfters vorkommt, dass die Flüssigkeit plötzlich weiss erscheint und erst nach einigen Minuten ihre blaue Farbe wieder annimmt. Um dies zu verhindern, muss man in einem solchen Falle das Natriumthiosulfat langsam zufliessen lassen und den Inhalt der Stöpselflasche tüchtig durchschütteln. Um das Ende der Reaktion sicher zu erkennen, ist es nicht vorteilhaft, wie empfohlen wird, darauf zu sehen, bis ein einfallender Tropfen des Natriumthiosulfates keinen weissen Fleck mehr erzeugt. Es ist dies sehr schwierig wahrzunehmen, da auch im Falle der Beendigung der Titration der nächste Tropfen von Thiosulfat an der Einfallstelle eine gelblich weisse Färbung hervorruft, indem das durch den fallenden Tropfen aufgeschlämmte Kupferjodür Veranlassung zu einer Täuschung solcher Art gibt. Besser ist es jedenfalls, genau auf die Gesamtfärbung der Flüssigkeit zu achten, bis ihre zuletzt schwach grauweisse Farbe in eine gelblich weisse Schattierung übergegangen ist, welcher Punkt bei einiger Übung sehr scharf erkannt werden kann. Die Titration ist auf jeden Fall mit Natriumthiosulfat zu beendigen, zur Kontrolle prüft man mit einem Tropfen Jodlösung, ob dadurch eine blaugraue Färbung hervorgerufen wird.

Einfluss der zugesetzten Jodkaliummenge.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt, um zu sehen, inwiefern die Menge des zugesetzten Jodkaliums auf die Höhe des Ergebnisses von Einfluss ist. De Haën[1]) schlägt vor, eine Lösung von Jodkalium einzutragen, und zwar etwa 20 *cc* auf 10 *cc* Kuferlösung.

Rümpler[2]) empfahl, festes Jodkalium anzuwenden, während Fresenius seine Versuche wieder mit Jodkalium in Lösung ausführte. Aus den unter 1 angeführten Versuchen ist zu ersehen, dass die Konzentration der zur Titration gelangenden Flüssigkeit eine grosse Rolle spielt, daher wird man, um nicht das Volumen der Lösung unnötigerweise zu vergrössern, festes Jodkalium in Anwendung bringen. Mohr sagt in seinem Lehrbuch, dass durch ungleiche Mengen von zugesetztem Jodkalium verschiedene Resultate erhalten werden; ich fand, dass die Menge des zugesetzten Jodkaliums, sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung nahezu ohne Einfluss auf das Ergebnis ist. Kupferjodür ist zwar in einem grossen Jodkaliumüberschuss etwas löslich, jedoch kommt diese Löslichkeit infolge der kurzen Zeitdauer der gegenseitigen Ein-

---

[1]) loco cit.

[2]) loco cit.

wirkung der beiden Körper (2—10 Minuten) kaum in Betracht. Vielleicht hat Mohr bei Vermehrung der Jodkaliummenge auch das Volumen der Lösung gleichzeitig vergrössert, indem er es in gelöstem Zustande verwendete, und erklärt sich dadurch seine Beobachtung. An dieser Stelle sei auf den Hauptnachteil der Methode von Litterscheid[1]) hingewiesen, indem er Jodkalium in Form einer $^1/_{10}$-Normal-Lösung anwendet. Er kompensiert die dadurch hervorgerufene Vergrösserung des Volumens dadurch, dass er mit sehr konzentrierten Kupfersalzlösungen arbeitet. Würde er verdünnte Lösungen anwenden, dann müsste er zu niedrige Resultate erhalten.

Die folgenden Versuche zeigen, dass auf 0,5 *g* Kupfersulfat 2 *g* Jodkalium vollkommen ausreichen, um eine quantitative Ausfällung des Kupfers als Jodür zu erzielen.

Angewendet: 50 *cc* $^n/_2$-Kupfersulfatlösung,
Zeitdauer der Einwirkung 10′[2]).

No.	JK	$^{10n}/_1$ SO_4H_2	$^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	Entspricht Cu	Entspricht (elektr.) Cu
	g	*cc*	*cc*	*g*	*g*
1	2	0	25,76	0,1563	0,1575
2	5	0	25,77	0,1563	0,1575
3	10	0	25,77	0,1563	0,1575
4	10	0	25,79	0,1567	0,1575
5	20	0	25,78	0,1564	0,1575
6	20	0	25,76	0,1563	0,1575
7	2	5	25,90	0,1575	0,1575
8	5	5	25,88	0,1574	0,1575
9	10	5	25,88	0,1574	0,1575
10	10	5	25,89	0,1575	0.1575

3. Einfluss von Säuren.

Beim Zusatz von Jodkalium zu einer Kupferoxydsalzlösung bildet sich, wie schon angedeutet wurde, zuerst Kupferjodid, das dann zum grössten Teile bei zunehmender Konzentration der Lösung in Jodür und Jod zerfällt:

$$CuJ_2 \rightleftarrows CuJ + J.$$

[1]) loco cit.

[2]) Der Übersichtlichkeit halber wurde hier vorgreifend auch die saure Lösung berücksichtigt, deren Anwendbarkeit erst im folgenden Punkte 3 erörtert wird.

Wir haben früher diesen Gleichgewichtszustand gestört, durch Änderung der Konzentration auf der rechten Seite der Gleichung, indem wir das freie Jod durch Natriumthiosulfat wegschafften und so die Konzentration des Cuprojodids erhöhten. Man kann aber auch auf der linken Seite der Gleichung, also durch raschere Zersetzung des Cuprijodids dieses Ziel erreichen, indem man seine Zersetzung durch eine Säure bewirkt:

$$CuJ_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2HJ.$$

Durch diesen Vorgang erhalten wir wieder Cuprisulfat, und es wirkt nun auf letzteres abermals das überschüssige Jodkalium ein, unter erneuter Bildung von Kupferjodür und Jod. Dieser Vorgang wird sich in der sauren Lösung unendlich oft wiederholen, und wir erreichen so einen praktisch vollständigen Zerfall des Cuprisulfates.

Von den in Betracht kommenden Säuren konnte nur Salzsäure oder Schwefelsäure Verwendung finden, da Salpetersäure wegen der Jod-Abscheidung aus Jodkalium von vorn herein ausgeschlossen war.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, untersuchte ich nun das Verhalten von Salzsäure und Schwefelsäure bezüglich ihrer Anwendbarkeit, und zwar wurde sowohl Normal-Salz- und -Schwefelsäure wie auch $^{10}/_1$-Normal-Salz- und 10-fach Normal-Schwefelsäure benutzt, um ihren Einfluss auf die Kupferbestimmung kennen zu lernen.

Wie aus den folgenden Tabellen zu entnehmen ist, ist es gleichgiltig für den Verbrauch an Natriumthiosulfat, ob man zum Beispiel 100 *cc* $^n/_1$-HCl, oder 10 *cc* $^{10n}/_1$-HCl zum Ansäuern der Cuprisulfatlösung verwendet hat, ein Beweis dafür, dass bei Gegenwart einer gewissen Konzentration der H-Ionen es gleichgiltig ist, ob das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeit etwas grösser oder geringer ist.

a) Salzsäure.

Diese wirkt erhöhend auf das Resultat, und zwar steigt es proportional der zugesetzten Säuremenge. Richtige Zahlen erhielt ich, wenn ich auf 0,6 *g* Kupfersulfatlösung 50 *cc* $^n/_1$-Salzsäure oder 5 *cc* $^{10n}/_1$-Salzsäure anwandte. Dieser Umstand erklärt sich aus nachfolgender Betrachtung, deren Richtigkeit durch ausgeführte Versuche bestätigt wurde. Durch das Hinzufügen von Salzsäure zur Kupfervitriollösung entsteht freie Schwefelsäure und Kupferchlorid; ist nun nicht mehr Salzsäure zugegen als die dem Kupfersulfat äquivalente Menge, so haben wir in der Flüssigkeit keine HCl-Ionen, sondern nur SO_4-Ionen,

und das sich ergebende Resultat stimmt mit dem wahren Gehalt an Kupfer überein. Ist aber ein Salzsäureüberschuss vorhanden, so wirkt dieser lösend auf das Kupferjodür ein, in der entstehenden Lösung ist das Cupriion nachweisbar; vielleicht wirkt bei diesem Vorgang gleichzeitig der Luftsauerstoff oxydierend ein, und lässt sich so die Jodausscheidung erklären, wodurch man zu hohe Resultate erhält.

Im Nachfolgenden wurden Versuche über die Löslichkeit des Kupferjodürs in $^{10n}/_1$-Salzsäure und $^{10n}/_1$-Schwefelsäure ausgeführt. Angewendet wurde dabei Cuprojodid, das durch Fällung einer Cuprisulfatlösung mit Jodkalium unter gleichzeitiger Zugabe von schwefliger Säure hergestellt worden war und das mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Es stellte ein nahezu rein weisses Pulver vor, das sich am Lichte nicht veränderte.

Angewendetes Kupferjodür: 1 *g*,
Temperatur: 20° C.

No.	$^{10n}/_1$-HCl *cc*	Zeit	Die überstehende Flüssigkeit ergab mit:		
			Stärkelösung	Ammoniak	Schwefelwasserstoff
1	100	10′	blaue Färbung	blaue Färbung	braune Färbung
2	100	30′	„ „	„ „	„ „
3	100	1ʰ	dunkelbl. Färbg.	„ „	„ „
4	100	14ʰ	„ „	azurbl. „	gelbbr. Ndg.

No.	$^{10n}/_1$-SO_4H_2 *cc*	Zeit	Die überstehende Flüssigkeit ergab mit:		
			Stärkelösung	Ammoniak	Schwefelwasserstoff
1	100	10′	θ	θ	θ
2	100	30′	θ	θ	θ
3	100	2ʰ 50′	Spur von Blaufärbung	Spur von Blaufärbung	θ
4	100	14ʰ	Schwache Blaufärbung	Schwache Blaufärbung	Opalisieren der Flüssigk.

Man sieht aus den beiden Tabellen, dass Salzsäure nicht angewendet werden darf, während Schwefelsäure auf Kupferjodür nicht einwirkt. Letztere kann unbedenklich um so mehr angewendet werden, da ja einer-

seits die Zeit, während welcher das Kupferjodür mit ihr in Berührung steht, in maximo 10′ ist, und andrerseits nicht 100 *cc* auf 0,3 *g* Cu, sondern nur 5—10 *cc* zur Anwendung gelangen.

b) Schwefelsäure.

Auch sie wirkt erhöhend auf das Resultat, wenn die Lösung nicht sehr konzentriert ist. Das Ergebnis stimmt in neutraler Lösung mit der berechneten Kupfermenge, wie schon in Punkt 1 hervorgehoben wurde, nur dann überein, wenn die Konzentration eine sehr grosse ist, sinkt sie, dann werden auch die Zahlen niedriger. In sehr konzentrierten Lösungen wirkt die Schwefelsäure deshalb nicht ein, weil ja hier die Zersetzung des gebildeten Kupferjodids eine nahezu vollständige ist; vergrössert man das Volumen, dann bewirkt sie, wie schon angedeutet wurde, eine raschere Zersetzung des Kupferjodids, und die erhaltenen Resultate sind gute. Da sie, wie aus den Löslichkeitsversuchen hervorgeht, auf Cuprojodid nicht einwirkt, so sind die Werte konstant und unabhängig von der Menge der zugesetzten Säure. Es genügt, auf 0,6 Kupfervitriol zirka 5 *cc* $^{10n}/_{1}$-Schwefelsäure anzuwenden. Grosse Mengen Schwefelsäure wirken insofern ungünstig, als sie erstens das »Nachbläuen« befördern (denn dieses nimmt zu mit der Konzentration der H-Ionen), und sich zweitens auch das Jodkalium in Gegenwart von viel Säure schwieriger löst. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man sehr scharf an dem Farbenumschlag der Flüssigkeitsmasse in weiss; es darf sich bei weiterem Schütteln keine Verfärbung der Flüssigkeit einstellen. Man lässt die geschlossene Flasche einige Zeit stehen, und es soll sich innerhalb mehrerer Minuten (5—10′) keine Blaufärbung zeigen. Sollte dies dennoch der Fall sein, dann war entweder die Titration nicht beendigt, oder es ist ein »Nachbläuen« im gewöhnlichen Sinne eingetreten, das hervorgerufen wird durch den Salpetrigsäuregehalt der Luft. Um zu sehen, ob letztere Erscheinung die Ursache der Blaufärbung war, stellt man eine Jodkaliumlösung, die mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure und Stärkelösung versetzt ist, daneben auf, und beobachtet, ob und innerhalb welcher Zeit Blaufärbung eintritt. Es ist übrigens die Gefahr einer Verwechslung der beiden Erscheinungen nicht so gross, da die Flasche im verschlossenen Zustande stehen bleibt; will man ganz sicher gehen, so kann man die Luft in dem Gefäss durch Kohlensäure verdrängen.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Ergebnisse, die ich bei der Kupfertitration in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung erhielt, in den nachstehenden Tabellen neben einander gestellt.

Tatsächlich wurden mehr Analysen ausgeführt, und ist dies nur ein Auszug der typischsten Fälle.

Angewendet: 50 *cc* $^{n}/_{10}$-$CuSO_4$-Lösung vom Gehalte 0,1575 *g* Cu.

No.	$^{n}/_{1}$-HCl *cc*	$^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	No.	$^{n}/_{1}$-SO_4H_2 *cc*	$^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*
1	0	25,75	0,1563	1	0	25,76	0,1564
2	5	25,74	0,1563	2	5	25,78	0,1567
3	10	25,77	0,1566	3	10	25,80	0.1569
4	10	25,75	0,1563	4	10	25,80	0,1569
5	20	25,80	0.1569	5	20	25,83	0.1570
6	20	25,82	0,1570	6	20	25,82	0.1570
7	50	25.95	0,1578	7	50	25,90	0,1575
8	100	26,30	0,1599	8	100	25,92	0,1577

No.	$^{10n}/_{1}$-HCl *cc*	$^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	No.	$^{10n}/_{1}$-H_2SO_4 *cc*	$^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*
1	1	25,82	0,1570	1	1	25,82	0,1570
2	2	25,80	0.1569	2	2	25,83	0.1571
3	5	25.90	0,1575	3	5	25,90	0,1575
4	10	25,95	0,1578	4	10	25,90	0,1575
5	20	26,44	0 1608	5	20	25,91	0,1575
6	40	26,60	0,1617	6	40	25,90	0,1575
7	50	26,85	0,1633	7	50	25,90	0,1575
8	100	29,20	0,1775	8	100	25,90	0.1575

4. Einfluss der Zeit, die vergeht vom Zusatz des Jodkaliums bis zum Beginn der Titration.

Die Versuche haben ergeben, dass es, bei Anwendung der gewöhnlichen Kupferoxydsalze (Sulfat, Chlorid, Azetat u. s. w.), sowohl in neutraler Lösung (bei genügender Konzentration) als in saurer Lösung, gleichgiltig ist, ob man unter gutem Durchschütteln nach 1 Minute,

oder erst nach 10 Minuten, mit der Titration beginnt. Es genügen im allgemeinen 2 Minuten vollkommen zur Vollendung der Reaktion zwischen dem Kupferoxydsalz und dem zugesetzten Jodkalium. Dieser unmessbar rasche Verlauf der Jodürbildung gilt aber nur für einfache Salze, haben wir Doppelsalze oder das Kupfer als komplexes Ion in der Lösung, dann muss länger gewartet werden. Die genauen Bedingungen der Reaktion bei Gegenwart solcher Salze werden an späterer Stelle besprochen werden.

Angewendet: 50 *cc* $^{n}/_{10}$-$CuSO_4$-Lösung, enthaltend: 0,1575 *g* Cu.
Zusatz: 25,90 *cc* $Na_2S_2O_3$, entsprechen 0,1575 *g* Cu.

No.	Zeit in Minuten	Zusatz	$^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ cc	No.	Zeit	Zusatz	$^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ cc
1	1'	0	25,77	8	2'	Θ	25,76
2	1'	50 *cc* H_2O	25,76	9	10'	Θ	25,77
3	1'	100 *cc* H_2O	25,75	10	10'	150 *cc* H_2O	25,50
4	1'	5 *cc* $^{10n}/_1 SO_4H_2$	25,90	11	120'	Θ	25,78
5	2'	5 *cc* $^{10n}/_1 SO_4H_2$	25,90	12	120'	5 *cc* $^{10n}/_1 SO_4H_2$	26,10
6	10'	5 *cc* $^{10n}/_1 SO_4H_2$	25,90	13	70'	Θ	25,76
7	10'	Θ	25,77	14	70'	5 *cc* $^{10n}/_1 SO_4H_2$	25,99

Am Beispiel 11 erkennen wir, dass in neutraler Lösung auch nach 2-stündigem Stehenlassen das Resultat nicht erhöht wird, während, wie 12 zeigt, in saurer Lösung eine Erhöhung desselben eintritt. Vielleicht findet während der längeren Zeit der Einwirkung der Schwefelsäure ein ähnlicher Vorgang statt, wie er bei Gegenwart eines Salzsäure-Überschusses eintritt, und wird dadurch das höhere Resultat bedingt.

Es genügen also im allgemeinen 2 Minuten vollkommen zur Beendigung der Reaktion und kann dann sofort titriert werden.

Unter Berücksichtigung der bei den Untersuchungen erhaltenen Resultate ergibt sich für die Methode von de Haën, bei alleiniger Anwesenheit von Kupfer in der Lösung, folgende Arbeitsweise:

Es werden in einer Stöpselflasche von 300 *cc* Inhalt ungefähr 0,6 *g* Cuprisulfat in 50 *cc* Wasser gelöst, dann setzt man 5 *cc* $^{10n}/_1$-SO_4H_2 und 2 *g* festes Jodkalium zu, lässt unter oftmaligem Umschütteln 2 Minuten stehen, dann wird die Natriumthiosulfatlösung unter Schwenken des

Inhaltes einfliessen gelassen. Wenn die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist, setzt man Stärkelösung zu und beendigt die Titration. Man erkennt den Endpunkt sicher an dem Farbenumschlag der trüben Flüssigkeit in eine reine, gelblich weisse Farbe.

So ausgeführt ergibt die Methode gute Resultate. Der Säurezusatz kann unterbleiben, wenn man in sehr konzentrierter Lösung arbeitet, (auf 50 *cc* Flüssigkeit 0,3 *g* Cu) doch schadet er auch in diesem Falle nicht.

Zuletzt sei noch die Analyse eines Kupferkaliumsulfates angeführt, die in der vorstehenden Weise ausgeführt wurde.

$CuSO_4 . K_2SO_4 . 6\,aq$ Berechnet:	Kupfer in % Gefunden:	
14,39 %.	a) durch Gewichtsanalyse .	14,30
	b) durch Elektrolyse . .	14,27
	c) nach de Haën . . .	14,20
	d) modifizierte Methode nach de Haën	14,25 / 14,24

Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von Eisen und Arsen.

Es wurden nun Versuche gemacht, mit deren Hilfe festgestellt werden sollte, ob die Bestimmung des Kupfers unter gewissen Bedingungen auch durchführbar wäre bei Gegenwart von Eisen und Arsen. Die Kupferbestimmung in Anwesenheit der beiden Metalle ist dann auszuführen, wenn man den Kupfergehalt von gewissen Erzen (Kupferglanz, Kupferkies, Kupferstein u. s. w.) bestimmen will. In diesem Falle haben wir keine maſsanalytische Methode, deren Anwendung ein rasches Arbeiten ermöglichte. Das elektrolytische Verfahren ist zwar bei Gegenwart von Eisen durchführbar und liefert gute Resultate; ist aber zugleich Arsen vorhanden, dann wird, nach Hampe, der erhaltene Kupferniederschlag immer arsenhaltig; man muss in diesem Falle den Niederschlag wieder lösen und die Fällung des Kupfers als Rhodanür vornehmen. Durch diese Operationen wird auch diese Methode kompliziert, und ich wollte nun, wenn es sich nur um die Trennung der beiden anderen Metalle von dem zu bestimmenden Kupfer handelt, die Anwendbarkeit der Jodkaliummethode auf diesen Fall ausdehnen.

Eisensalze verhalten sich bekanntlich ähnlich wie die Kupferverbindungen, indem auch sie aus Jodkalium Jod abscheiden, nur muss

hier zur Vervollständigung der Reaktion auf 40—50° erwärmt werden, während beim Kupfer die analoge Umsetzung in der Kälte und, wie gezeigt wurde, praktisch vollkommen bei sehr hoher Konzentration der Kupferlösung oder bei Gegenwart einer gewissen Schwefelsäuremenge verläuft.

Wenn man Cuprisalze mit einer konzentrierten Lösung von Natriumpyrophosphat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag von Kupferpyrophosphat, dessen Zusammensetzung $Cu_2P_2O_7$ ist; dieser Niederschlag löst sich leicht im geringen Überschusse des Fällungsmittels zu einem löslichen Doppelsalze mit azurblauer Farbe. Ferrisalze geben, mit $Na_4P_2O_7$ versetzt, auch einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels ebenfalls löst und eine farblose Lösung bildet. Das Ferriion dürfte daher in dieser Flüssigkeit nicht mehr als einfaches Ion anwesend sein, sondern es ist sehr wahrscheinlich, dass Komplexbildung eingetreten ist. In neutraler Lösung machen diese beiden Doppelsalze aus Jodkalium kein Jod frei, säuert man jedoch die Lösung mit Schwefelsäure an, so scheiden beide Jod ab. Es zeigte sich nun, dass bei Gegenwart von organischen Säuren (Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure) nur die Kupfersalze Jod in Freiheit setzen, während die Eisensalze diese Eigenschaft nicht besitzen; auch beim Erwärmen scheiden letztere kein Jod ab, ein Umstand, der abermals auf die Bildung eines komplexen Eisenions hinweist. Durch diesen prinzipiellen Unterschied im Verhalten der beiden Metalle sind wir in der Lage, eine Kupferbestimmung in Gegenwart von Eisen auszuführen. Natürlich geht in diesem Falle, wo man eine Kupferdoppelverbindung hat, die Jodausscheidung nicht so rasch vor sich, wie dann, wenn man einfache Kupfersalze anwendet; auch kann man, wegen der schon erwähnten Eigenschaft der Eisensalze, keine Schwefelsäure zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Jodkalium und dem Kupferoxydsalz verwenden, daher muss die Konzentration der Lösung eine möglichst hohe sein. Statt der Schwefelsäure wendete ich hier Essigsäure (80 %) an; ich stellte fest, dass sie auf das Resultat ohne Einfluss ist, indem ich dieselben Kupfergehalte erhielt, wie wenn ich in neutraler, konzentrierter Lösung gearbeitet hätte. Auch ist es gleichgiltig, ob man vor dem Zusatz des Jodkaliums ansäuert oder dies erst nachher macht, vorausgesetzt, dass man Kupfersulfat oder ein anderes einfaches Salz hat In unserem Falle jedoch, wo wir das Kupferpyrophosphat vor uns haben, müssen wir, wegen der Unlöslichkeit des im Wasser löslichen

Doppelsalzes in Essigsäure, vorher das Jodkalium und dann erst die Essigsäure zugeben. Auch wirkt hier ein erhöhter Zusatz von Jodkalium günstig (3—4 *g* auf 0,15 *g* Cu), da dadurch die Konzentration der Flüssigkeit auch in diesem Sinne gehoben wird. In Anbetracht der schwierigen Zersetzbarkeit des Pyrophosphats durch Jodkalium, wartete ich immer 10′ bis zum Beginn der Titration, da ja die Reaktion zwischen dem Jodkalium und dem Kupferdoppelsalz messbar langsam erfolgt. Hält man diese Zeit nicht ein, sondern beginnt man schon einige Minuten nach Zusatz der Essigsäure mit dem Einfliessenlassen der Thiosulfatlösung, so kommt es oft vor, dass die Flüssigkeit vor Beendigung der Titration farblos wird. Lässt man einige Zeit stehen, so färbt sie sich wieder blau, und man kann abermals einige Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung zugeben bis zur Entfärbung. Dies wiederholt sich so lange, bis die Reaktion zwischen dem Kupfersalz und dem Jodkalium beendigt ist, und die Flüssigkeit in der Stöpselflasche endgültig ihre weisse Färbung beibehält. Auch hier ist es gut, die Thiosulfatlösung langsam, unter Umschwenken des Inhaltes der Stöpselflasche, zufliessen zu lassen und besonders gegen Ende der Titration stark zu schütteln.

Bei den folgenden Versuchen wendete ich eine $^1/_2$-Normal-Kupfervitriollösung an, von welcher 1 *cc* 0,015604 *g* Cu enthielt.

I. Versuchsreihe.

Die Analysenresultate zeigen, dass es gleichgültig ist, ob man in neutraler oder essigsaurer Lösung arbeitet.

No.	$^n/_2$-$CuSO_4$ *cc*	$^{10n}/_1$-SO_4H_2 *cc*	CH_3COOH *cc*	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	Entspricht (elektr.) Cu *g*
1	10	0	0	25,64	0,1557	0,1560
2	10	5	0	25,69	0,1562	0,1560
3	10	0	5	25,66	0,1558	0,1560
4	10	0	10	25,64	0,1557	0,1560
5	10	0	15	25,66	0,1558	0,1560

II. Versuchsreihe.

In den folgenden Beispielen war das Kupfer als Pyrophosphat in überschüssiger Natriumpyrophosphatlösung. 10 *cc* $^n/_2$-Kupfersulfatlösung wurden mit einer konzentrierten Pyrophosphatlösung versetzt, durch

Schütteln und Zugabe von überschüssigem Fällungsmittel löste sich der Niederschlag auf. Nun wurden 3 *g* Jodkalium zugesetzt und mit Essigsäure angesäuert, 10 Minuten stehen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Die erhaltenen Resultate stehen mit den obigen Zahlen in guter Übereinstimmung.

No.	$^n/_2$-$CuSO_4$	Gesättigte Lösung von $Na_4P_2O_7$ *cc*	CH_3COOH (80 %) *cc*	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	Entspricht (elektr.) Cu *g*
1	10	15	5	25,67	0,1559	0,1560
2	10	16	5	25,70	0,1561	0,1560
3	10	18	10	25,67	0,1559	0,1560
4	10	15	10	25,67	0,1559	0,1560
5	10	15	10	25,68	0,1559	0,1560

a) Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von Eisen.

Angewendete Lösungen:

$^n/_2$ $CuSO_4$-Lösung, 1 *cc* enthielt 0,0156 *g* Kupfer,
$FeCl_3$- « , 1 *cc* « 0,014 *g* Eisen.

Abgemessene Volumina der beiden Lösungen wurden in einem bestimmten Verhältnis gemischt, dann wurde festes Natriumpyrophosphat zugesetzt, gut durchgeschüttelt, um dasselbe zu lösen, und durch Hinzufügen einer konzentrierten Pyrophosphatlösung eine klare, blaue Flüssigkeit erhalten, welche die beiden löslichen Doppelsalze enthielt. Nun wurde Jodkalium (3—4 *g*) zugegeben, dabei blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, erst bei Zufügung von Essigsäure schied sich Jod aus und fiel das Kupferjodür heraus. Unter oftmaligem Umschütteln wurde 10′ gewartet und dann die Titration begonnen.

Die Methode ist gut anwendbar, wenn der Eisengehalt den Kupfergehalt höchstens um ein Drittel überschreitet; ist die Eisenmenge etwa doppelt so gross wie die des anwesenden Kupfers, dann geht die Jodausscheidung infolge der Verdünnung etwas langsamer vor sich, und es dauert manchmal 15′ und länger, bis zu Ende titriert werden kann. Infolge der Bildung von Kupferjodid erhält man dann etwas niedrigere Zahlen, die aber immerhin noch brauchbar sind. Die Anwendbarkeit dieser Methode liegt deshalb innerhalb gewisser Grenzen, weil das Eisenpyrophosphat ungleich schwieriger löslich ist im Überschuss des Fällungs-

mittels wie das entsprechende Kupfersalz. Durch sehr starkes Schütteln, durch den Zusatz einer grösseren Jodkaliummenge, durch langsames Einfliessenlassen der Natriumthiosulfatlösung und durch häufiges Umschwenken des Inhaltes der Stöpselflasche kann man bei grossem Eisengehalte Resultate erhalten, deren Genauigkeit für die Praxis genügen dürften.

Ein »Nachbläuen« ist hier nicht zu befürchten, da die Lösung nur eine schwache Säure enthält, mithin die Konzentration der H-Ionen eine geringe ist.

Betreffs der Verwendung des Natriumpyrophosphats wäre noch zu erwähnen, dass es am günstigsten ist, sich eine siedend heiss gesättigte Lösung davon herzustellen und dann den beim Erkalten herausfallenden feinen Kristallbrei zu verwenden; für den Zusatz des nötigen Überschusses hat man dann die kalte, konzentrierte Lösung zur Verfügung.

No.	$^n/_2$ $CuSO_4$	$FeCl_3$	CH_3COOH (80 %)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Entspricht Cu	Entspricht (elektr.) Cu
	cc	*cc*	*cc*	*cc*	*g*	*g*
1	5	1	5	12,97	0,0788	0,0780
2	5	2	5	12,96	0,0787	0,0780
3	5	3	5	12,98	0,0789	0,0780
4	5	5	5	12,96	0,0787	0,0785
5	10	1	10	25,70	0,1562	0,1560
6	10	2	10	25,68	0,1561	0,1560
7	10	3	10	25,70	0,1562	0,1560
8	10	5	10	25,65	0,1559	0,1560
9	10	5	10	25,63	0,1558	0,1560
10	10	10	10	25,63	0,1558	0,1560
11	10	10	10	25,65	0,1559	0,1560
12	10	15	10	25,58	0,1557	0,1560
13	10	15	10	25,54	0,1554	0,1560
14	10	20	10	25,50	0,1550	0,1560

b) Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Arsen.

Bei den folgenden Versuchen war das Arsen als Arsensäure in Lösung. Natriumpyrophosphat gibt mit Arsensäure einen weissen Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels leicht löst. Aus der entstehenden Doppelverbindung scheidet Jodkalium, sofern Mineralsäuren ausgeschlossen sind, kein Jod ab. Arbeitet man also in essigsaurer

Lösung, so stört die Gegenwart von Arsen bei Anwendung dieser Methode nicht im geringsten. Auch grössere Arsenmengen schaden hier nicht, da der entstehende weisse Niederschlag sich im überschüssigen Natriumpyrophosphat sehr leicht löst.

Angewendete Lösungen:

$^n/_2$-$CuSO_4$-Lösung, 1 *cc* . . . . 0,0156 *g* Kupfer
$^n/_{10}$-Na_2HAsO_4 12 aq. Lösung, 1 *cc* . . 0,0134 *g* Na_2HAsO_4
$^n/_2$-Na_2HAsO_4 12 aq. Lösung, 1 *cc* . . 0,067 *g* Na_2HAsO_4

Die Arbeitsweise ist genau so wie bei Gegenwart von Eisen.

1. Versuchsreihe mit $^n/_{10}$-Na_2HAsO_4-Lösung.

No.	$^n/_2$-$CuSO_4$ *cc*	$^n/_{10}$-Na_2HAsO_4 *cc*	CH_3COOH (80 %) *cc*	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	Entspricht (elektr.) Cu *g*
1	10	1	10	25,68	0,1561	0,1560
2	10	2	10	25,67	0,1560	0,1560
3	10	5	10	25,70	0,1562	0,1560
4	10	10	10	25,67	0,1560	0,1560
5	10	20	10	25,60	0,1557	0,1560

2. Versuchsreihe mit $^n/_2$-Na_2HAsO_4-Lösung.

No.	$^n/_2$-$CuSO_4$ *cc*	$^n/_2$-Na_2HAsO_4 *cc*	CH_3COOH (80 %) *cc*	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	Entspricht (elektr.) Cu *g*
1	10	1	10	25,70	0,1562	0,1560
2	10	2	10	25,68	0,1561	0,1560
3	10	5	10	25,67	0,1560	0,1560
4	10	10	10	25,70	0,1562	0,1560
5	10	15	10	25,63	0.1558	0,1560

c) Bestimmung des Kupfers bei Anwesenheit von Eisen und Arsen.

Die Arbeitsweise ist ähnlich wie in den beiden früher erwähnten Fällen. Man soll hier möglichst viel festes Pyrophosphat in Anwendung bringen, besonders bei Gegenwart von vielem Eisen. Auch die Jodkaliummenge kann etwas vergrössert werden (auf 4—5 *g*).

In den Beispielen 7 und 8 der folgenden Tabelle, erhielt ich zuerst viel niedrigere Zahlen (23,2 *cc* und 24,8 *cc* $Na_2S_2O_3$), erst nach etwa 15′ konnte die Titration beendigt werden. Das Flüssigkeitsvolumen ist in diesen beiden Fällen ein verhältnismäfsig grosses, daher die Verdünnung nicht unbedeutend, und infolge dessen fallen die erhaltenen Kupferwerte etwas kleiner aus.

Angewendet: $^n/_2$ $CuSO_4$-Lösung 1 *cc* . . 0,0156 *g* Cu
$^n/_2$ Na_2HAsO_4-Lösung 1 *cc* . 0,0134 *g* Na_2HAsO_4
$FeCl_3$-Lösung 1 *cc* . . . 0,014 *g* Fe

No.	$^n/_2$-$CuSO_4$ *cc*	$FeCl_3$ *cc*	$^n/_2$-Na_2HAsO_4 *cc*	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ *cc*	Entspricht Cu *g*	Entspricht (elektr.) Cu *g*
1	10	1	1	25,64	0,1559	0,1560
2	10	2	2	25,62	0,1557	0,1560
3	10	2	3	25,68	0,1561	0,1560
4	10	5	5	25,63	0,1558	0,1560
5	10	5	10	25,63	0,1558	0,1560
6	10	10	5	25,60	0,1556	0,1560
7	10	10	10	25,49	0,1550	0,1560
8	10	10	10	25,52	0,1552	0,1560

Die zur Verwendung gelangende Essigsäure war auch hier wieder 80-prozentig, und wurden davon 10 *cc* zugesetzt.

Analyse eines Kupferkieses.

Dazu wurde ein Kupferkies verwendet, dessen Kupfergehalt sowohl auf elektrolytischem wie auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt worden war.

Er enthielt:

Kupfer:	Eisen:
27,25 %	31,84 %

Der Vorgang, um das Kupfer nach der modifizierten Methode von de Haën zu bestimmen, war folgender:

1. 2,4304 *g* Kupferkies wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem Trichter mit wenig roter rauchender Salpetersäure übergossen, 1 ^{h} unter Umschütteln in der Kälte digeriert, dann wurde noch Salpetersäure zugegeben und im Wasserbade langsam zum Kochen erhitzt, so dass vollständige Oxydation des Schwefels eintrat. Darauf wurde

der Inhalt des Kolbens in eine tiefe Schale gebracht, die Salpetersäure zum grössten Teile abgedampft, die entsprechende Schwefelsäuremenge zugegeben und zuerst auf dem Wasser-, dann auf dem Sandbade erhitzt, bis nur wenig Schwefelsäuredämpfe entwichen. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser aufgenommen und etwas Natriumazetat zugesetzt, wobei eine braune Lösung erhalten wurde. Zur Abscheidung der Kieselsäure und des Bleisulfats wurde filtriert, mit heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (100 *cc*) aufgefüllt. 20 *cc* der Lösung wurden in eine Stöpselflasche gebracht, mit festem Natriumpyrophosphat versetzt und der entstandene Niederschlag im geringen Überschusse einer Lösung des Fällungsmittels aufgelöst. Die braune Farbe der Flüssigkeit verschwand sofort nach Zugabe des Pyrophosphates, und es zeigte sich nur die blaue Farbe des Cuprisalzes, da ja das Eisendoppelsalz farblos ist. Nun wurden zirka 4 *g* Jodkalium und 10 *cc* Essigsäure zugesetzt, unter Umschütteln 10′ gewartet und das ausgeschiedene Jod in der üblichen Weise mit Natriumthiosulfat titriert.

Der Verbrauch an Kubikzentimetern $Na_2S_2O_3$ war

1. 21,45 *cc*, entsprechend 26,83 % Kupfer
2. 21,51 *cc*, « 26,91 % «
3. 21,50 *cc*, « 26,90 % «

Es ergab sich also ein Fehler gegen die Gewichtsanalyse von — **0,35** %.

Zwei weitere Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.
Einwage	1,7678 *g*	2,4338 *g*
Verbrauch an Kubikzentimetern $Na_2S_2O_3$	14,84 *g*	20,03 *g*
Entspricht Kupfer	27,15 %	27,04 %
Differenz gegen die gewichtsanalytische Bestimmung	— 0,1 «	— 0,2 «

Für technische Zwecke dürfte die Methode also genügend genaue Resultate liefern; ist jedoch weniger Eisen zugegen, so stimmen die Zahlen mit jenen, welche bei der Gewichtsanalyse erhalten werden, vollkommen überein.

Bei den sonstigen üblichen Kupferbestimmungen auf maſsanalytischem Wege bei Gegenwart von Eisen bedarf es einer umständlichen Trennung (Abscheidung des Kupfers durch Zink, Cadmium, oder Fällung desselben

mit Schwefelwasserstoff), diese Arbeit ist hier vermieden, und dürfte das Verfahren besonders dann in der Praxis Verwendung finden, wenn man keine Vorrichtungen hat, um die Elektrolyse anwenden zu können.

Am Schlusse möchte ich noch die Versuche erwähnen, die ich ausführte, um eine Kupferbestimmungsmethode analog der eleganten volumetrischen Eisenbestimmung nach Reinhardt zu machen. Leider scheiterte die Ausführbarkeit derselben an der leichten Oxydierbarkeit des Cuproions in der salzsauren Lösung, in welchem Falle es in Form einer komplexen Verbindung, nämlich als H_2CuCl_2 vorhanden ist.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass die heisse Kupferoxydsalzlösung mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, dass die Flüssigkeit grün gefärbt erschien; dann wurde in die siedend heisse Lösung Zinnchlorür im geringen Überschusse unter Schütteln zufliessen gelassen, abgekühlt, und der Überschuss des Zinnchlorürs mit 60 *cc* Quecksilberchloridlösung weggebracht. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Cuproions setzte ich nun Ferrichloridlösung im geringen Überschuss zu und titrierte das gebildete Ferrosalz in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat. Der Endpunkt der Reaktion ist erkennbar, wenn der grüne Farbenton der Flüssigkeit in der Schale in ein schmutziges Grau übergeht, der nächste oder zweitnächste Tropfen einfallenden Permanganats bringt dann schwache Rotfärbung hervor. Die erhaltenen Zahlen waren aber zu niedrig. Auch durch Auskochen der Ferrisalzlösung und der Sublimatlösung konnte ich wegen der Unbeständigkeit des Cuprochlorids keine besseren Resultate erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für analytische Chemie der K. K. technischen Hochschule in Wien ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Georg Vortmann spreche ich für die Anregung und vielfache Unterstützung, die er mir während der Ausführung derselben zuteil werden liess, meinen herzlichsten Dank aus.

Nachweis von Arsen in der Asche feuerbestatteter Leichen.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der K. Universität München.)

Von

C. Mai.

In der gerichtlichen Praxis hatte ich unlängst die Aufgabe, die Rückstände einer im Krematorium zu Z. eingeäscherten Leiche auf das Vorhandensein von Vergiftungsspuren untersuchen zu müssen; Anhaltspunkte für das etwaige Vorliegen eines bestimmten Giftes waren nicht vorhanden. Neben der Untersuchung auf Schwermetalle und Cyanverbindungen, die übrigens ergebnislos verlief, wurde dabei auch der Nachweis von Arsen versucht.

Das Untersuchungsmaterial war in einer plombierten Blechurne enthalten und wog 2,3 *kg*. Es bestand der Hauptsache nach aus mehr oder weniger grossen Stücken der grossen Knochen, von denen namentlich die des Schulter- und Beckengürtels, des Schädels, der Rippen, der Rückenwirbel und der grossen Gelenke verhältnismäfsig sehr gut erhalten waren; alle Knochen waren ziemlich leicht zerreiblich. Daneben fanden sich zahlreiche kleine Knochenfragmente, schwarzgraue, grob- bis feinpulverige Massen, vereinzelte Holzkohlenstücke, sowie 3 oder 4 eiserne Nägel oder Schrauben.

Es lagen also im Wesentlichen die Verbrennungsrückstände des Skelettes und von Teilen des Sarges, worin die Leiche verbrannt worden war, vor, während solche der Weichteile anscheinend nur in untergeordneter Menge vorhanden waren.

Zum Zwecke des Arsennachweises wurden die verschiedenen Aschenbestandteile durch Auslesen, Absieben u. s. w. zunächst möglichst getrennt und vor allem die vorhandenen Eisenteile möglichst sorgfältig entfernt.

Wie an anderer Stelle dargelegt wurde [1]), kommen für den Nachweis von Arsen in Leichenaschen hauptsächlich die Knochen in Betracht. Es wurden daher einige möglichst reine und hell gebrannte Stücke davon ausgesucht, namentlich Teile des Schädeldaches, einiger Gelenkpfannen und -Köpfe, eines Wirbels und einer Rippe. Jedes Stück wurde für sich durch Abschaben mit Glasscherben zunächst sorgfältig von allen

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 17, 1601—1605 (1904).

etwa anhängenden Fremdkörpern u. s. w. befreit und dann in grobes Pulver verwandelt. Von diesem wurden je 10—20 *g* mit rauchender Salpetersäure mehrmals abgedampft, der Rückstand nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure mit siedendem Wasser erschöpft, der filtrierte Auszug auf ein kleines Volumen eingeengt und im Marsh'schen Apparat geprüft; bei dreistündigem Erhitzen des Glührohres wurde dabei in keinem Falle ein Arsenspiegel erhalten.

Im pulverigen Teile des Untersuchungsmateriales dagegen, der in gleicher Weise mit Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. behandelt wurde, gab sich die Anwesenheit von Arsen durch Bildung kräftiger Arsenspiegel in der Glühröhre des Marsh'schen Apparates schon nach wenigen Sekunden zu erkennen; die Asche enthielt ausserdem Eisen.

Die aus dem Untersuchungsmateriale vorher ausgelesenen eisernen Nägel und Schrauben erwiesen sich — wie jedes Nutzeisen — natürlich ebenfalls als stark arsenhaltig, und es ist daher als wahrscheinlich anzunehmen, dass der Arsengehalt des pulverigen Aschenanteiles lediglich darauf zurückzuführen sein wird, dass sich noch kleine Eisenteilchen darin befanden, die beim Aussuchen der Wahrnehmung entgangen waren.

Durch den Umstand, dass bei der Feuerbestattung die Leichen in Holz- oder Zinksärgen zur Verbrennung kommen, wird daher der forensische Arsennachweis in den Verbrennungsrückständen insofern sehr erschwert, als die Anwesenheit von Arsen in den Aschen leicht zu der irrtümlichen Annahme führen kann, dass dies der betreffenden Leiche bei Lebzeiten zugeführt worden sei, während es in Wirklichkeit möglicherweise dem Materiale des Sarges entstammt.

Man wird sich deshalb in solchen Fällen beim Arsennachweis unter allen Umständen auf die Untersuchung grosser, intakter Knochenstücke beschränken müssen, bei denen das nachträgliche, mechanische Hineingelangen von Eisenteilen der Särge ausgeschlossen erscheint, während der Nachweis von Arsen in pulverigen oder Mischaschen stets nur mit grösster Vorsicht aufzunehmen sein wird.

Selbst der Nachweis von Arsen in grossen Knochenstücken wird dann nicht als Beweis für eine stattgehabte Arsenvergiftung zu betrachten sein, wenn die betreffende Leiche in einem Sarge aus Zink verbrannt wurde, da letzteres zum grossen Teil mit verbrennt und daher möglicherweise arsenhaltiges Zink, beziehungsweise Zinkoxyd, auf die Knochen

gelangen kann, das davon nur schwer oder gar nicht wird entfernt werden können.

Vom forensischen Standpunkte aus wäre es daher wünschenswert, dass bei der Feuerbestattung die Leichen ausschliesslich nur in Särgen aus leichtem, rohem Holz zur Verbrennung gelangen, die ohne Zuhilfenahme von Metallteilen, wie Nägeln oder Schrauben zusammengefügt, also nur gezapft sind und keinerlei Metallzierate, Handhaben u. s. w., sowie auch keine Malerei besitzen, eine Forderung, die jedenfalls leicht erfüllbar sein und einen einwandfreien Befund bei der Untersuchung von Leichenaschen auf Arsen gewährleisten würde, vorausgesetzt, dass sich auch die Heizquelle des betreffenden Krematoriums als arsenfrei erweist.

Über den qualitativen Nachweis der Kieselsäure.

Von

Julius Petersen.

(Mit Abbildungen.)

Der qualitative Nachweis der Kieselsäure mittels der »Tetrafluoridprobe« (Erwärmung der Substanz mit einem Fluorid und konzentrierter Schwefelsäure, um das gebildete Siliziumtetrafluorid in einem Wassertropfen aufzufangen und darin die Ausscheidung von Kieselsäurehydrat wahrzunehmen) verursacht oft grosse Schwierigkeiten im Unterrichtslaboratorium, besonders, wenn die vorhandene Menge der Kieselsäure gering ist. Man kann verschiedene Verfahren benutzen, zum Beispiel kann man sich eines Platintiegels bedienen, der mit einem gut schliessenden Deckel versehen ist, welcher in der Mitte ein kleines Loch hat; das Siliziumfluorid wird dann hauptsächlich durch dieses Loch emporströmen und mittels eines in einem Platindrahtöhr angebrachten Wassertropfens aufgefangen werden können, wenn der Wassertropfen gerade über das Loch gehalten wird[1]. Doch auch diese Methode ist nicht einwandfrei.

Nun hat Karl Daniel[2]) vor kurzem vorgeschlagen, die Innenseite des während der Reaktion aufgelegten Deckels des Platintiegels zum Teil mit Asphaltlack zu überziehen und daran den Wassertropfen

[1]) Von S. M. Jörgensen abgeänderte Barfoed'sche Methode.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie 38, 302 (1904).

anzubringen. Wie der Verfasser schreibt, zeigt sich dann die Reaktion »in dem Auftreten eines weissen, den Wassertropfen umgrenzenden Saumes von Kieselsäurehydrat« und »der schwarze Asphaltlackgrund erhöht die Schärfe der Reaktion wesentlich«. Während nun das Anbringen des Wassertropfens am schwarzen Asphaltlackgrund vorzüglich ist, scheint es mir weniger zweckmäfsig, ihn eben am Deckel des Platintiegels anzubringen, weil dieser in kurzer Zeit so heiss wird, dass der Wassertropfen verdampft. Ferner ist es dabei notwendig, »in kurzen Zwischenräumen den Deckel zu lüften, um das Eintreten der Reaktion nicht zu übersehen«, aber dadurch läuft man ja eben Gefahr, die Reaktion unmöglich zu machen, indem das Siliziumfluorid durch die Bewegung der einströmenden Luft leicht weggeblasen werden kann, wenn es sich um kleine Mengen handelt. Nun hat aber Daniel in derselben Abhandlung eine vorzügliche Methode angegeben für den Nachweis des Fluors durch Erwärmen des Fluorids mit Quarzpulver und Schwefelsäure in einem Reagensrohr; der Verfasser schreibt: »Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat ist der denkbar einfachste: Ein kurzes Reagensrohr mit Korkstopfen, durch den ein bis nahe zum Boden reichender Glasstab geführt ist. Letzterer ist an dem inneren Ende etwas breit gedrückt und hier mit gutem Asphaltlack überzogen. An dem Stopfen ist seitlich eine Längsfurche eingefeilt, um der Luft beim Erwärmen des Apparates Gelegenheit zum Austreten zu geben u. s. w.« Diese Arbeitsweise ist eben aus dem Grunde besonders zweckmäfsig, weil dabei nichts entweichen kann, ohne den Wasserstopfen zu passieren, weshalb man auf diese Weise selbst sehr kleine Mengen Fluor erkennen kann. Nun lässt diese Methode sich nicht ohne Weiteres zum Nachweis von Kieselsäure umwandeln, da die Flusssäuredämpfe nicht in Berührung mit Glas kommen dürfen; doch lässt sich dies auf folgende Weise ausführen.

In einen kleinen Platintiegel von 20 *mm* Durchmesser und 27 *mm* Höhe wird die Substanz mit einer passenden Menge Kryolith, Magnesit und Schwefelsäure gebracht; darauf wird der Platintiegel, der mit einem Henkel aus Platindraht (siehe Figur 52) versehen ist, in ein Reagensrohr von 22 *mm* Durchmesser hineingesenkt und ein Korkstopfen mit Glasstab, wie oben zitiert, angebracht. Das Reagensrohr und der Glasstab sind beide mit einer Kollodiumlösung, die 2 Volumprozente Rizinusöl enthält, behandelt; die dadurch erzeugte dünne Haut haftet gut und schützt das Reagensrohr und den Glasstab vollkommen gegen

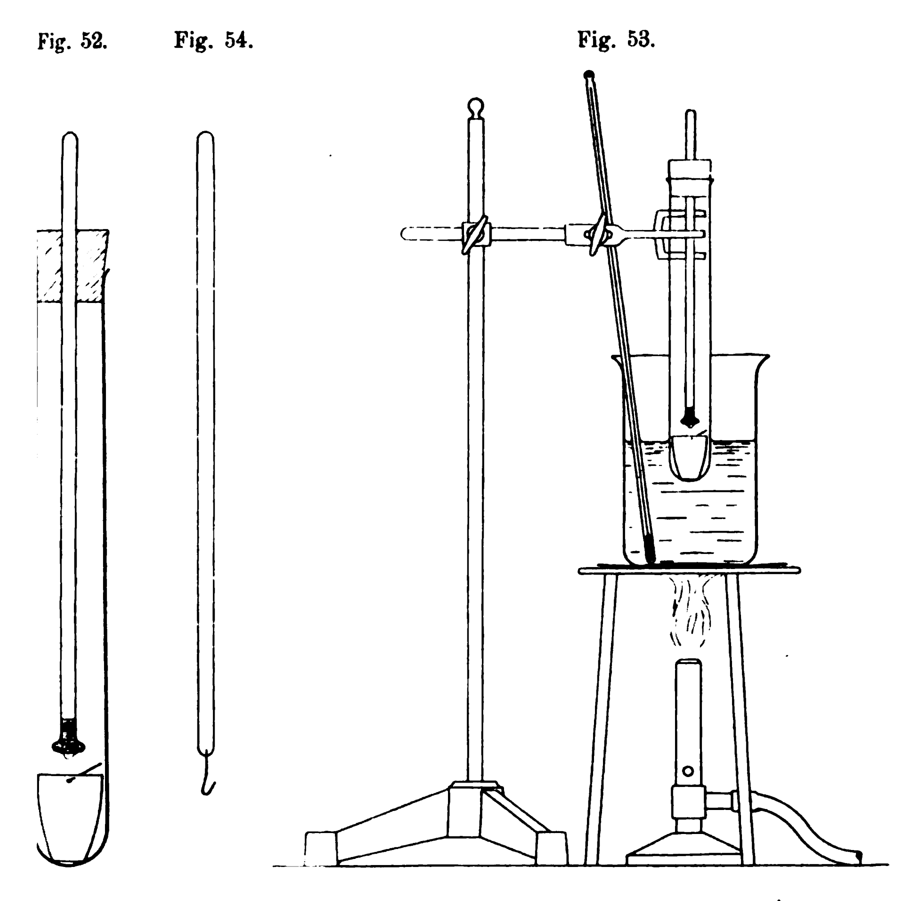


Fig. 52. Fig. 54. Fig. 53.

die Wirkung der Flusssäure, wie aus den unten angeführten Beleganalysen hervorgeht. Wegen der Gegenwart der Kollodiumhaut, kann man jedoch nicht wie sonst, über der Bunsenlampe direkt erwärmen; es hat sich aber auch durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, dass die Reaktion in weniger als 5 Minuten bei einer Temperatur von 50—60° verläuft, welcher Temperatur die Kollodiumhaut unter den gegebenen Bedingungen ausgesetzt werden kann, ohne dadurch Schaden zu leiden. Die Reaktion wird deshalb auf die Weise ausgeführt, dass ein Becherglas mit destilliertem Wasser erwärmt wird, bis das Wasser die Temperatur 60° zeigt, dann wird die Lampe weggenommen und das Reagensrohr mit dem Platintiegel und Glasstab so weit ins Wasser hineingesenkt, dass der Rand des Platintiegels nur ein wenig über das

Niveau des Wassers hervorragt (siehe Figur 53). Die Reaktion wird dann im Verlaufe weniger Minuten eintreten, ich habe nie mehr als 5 Minuten gebraucht. Sind grössere Mengen Kieselsäure vorhanden, so schäumt das Gemisch stark auf, und das Siliziumfluorid wird nicht frei, bis man nicht dafür sorgt, die gebildeten Blasen zu zerstören. Dieses wird dadurch am besten erreicht, dass man das Reagensrohr aus dem Wasser nimmt und dann vorsichtig mit dem Zeigefinger an das Glas klopft; in demselben Augenblick, wo die Blasen zerspringen, tritt in dem Wassertropfen eine kräftige Reaktion ein.

Um die Methode näher zu prüfen und gleichzeitig zu versuchen, ob man nicht bei den gewöhnlichen Gemischen, die im Unterrichtslaboratorium vorgelegt werden, in jedem Fall sich begnügen könnte, mit einer bestimmten Menge des Fluorids (Kryolith oder Flussspat) zu arbeiten, habe ich folgende Versuche angestellt. Es wurde jedesmal 1 *g* Substanz in Arbeit genommen (die Substanz bestand aus gewöhnlichem Glas mit mehr oder weniger Baryumsulfat gemischt) und hierzu wurde stets $^1/_4$ *g* Kryolith und wenige Milligramme pulverisierten Magnesits zugesetzt. Nach dem Zusatz von Schwefelsäure wurde die Masse mittels eines Platindrahts gemischt und der Platintiegel dann mit Hilfe eines am Glasstab befestigten Platinhakens (siehe Figur 54) in das Reagensrohr gebracht.

Tabelle 1.

Analyse No.	Kieselsäure-Gehalt in %	Dauer des Versuchs	Bemerkungen
1	66	5 Min.	starkes Aufschäumen; Reaktion durch Anklopfen
2	66	5 „	ebenso
3	33	5 „	ebenso
4	16	5 „	ebenso
5	8	4 „	kein Aufschäumen; Reaktion unmittelbar
6	4	$4^1/_2$ „	ebenso
7	2	4 „	ebenso
8	1	$4^1/_2$ „	ebenso
9	0	10 „	keine Reaktion
10	$^1/_2$	4 „	deutliche Reaktion
11	$^1/_2$	4 „	ebenso
12	$^1/_2$	$3^1/_2$ „	ebenso
13	0	10 „	keine Reaktion
14	$^1/_2$	4 „	deutliche Reaktion

Diese 14 Versuche wurden der Reihe nach in demselben Glase ausgeführt; die Kontrollversuche No. 9 und No. 13 zeigen, dass die Resultate zuverlässig sind.

Tabelle 2.

Analyse No.	Kieselsäure-Gehalt in %	Dauer des Versuchs	Bemerkungen
15	8	3 Min.	deutliche Reaktion
16	2	3 „	ebenso
17	$^1/_2$	5 „	deutliche aber schwache Reaktion
18	0	10 „	keine Reaktion

Die Versuche in Tabelle 2 sind mit $^1/_2\,g$ Substanz + $^1/_4\,g$ Kryolith ausgeführt; No. 18 ist ein Kontrollversuch.

Man kann also auf die beschriebene Weise mit Sicherheit Kieselsäure nachweisen in Substanzen mit 66 — $^1/_2$ % Kieselsäure-Gehalt, wenn man $^1/_2\,g$ Substanz in Arbeit nimmt.

Zu den hier vorgeschlagenen Änderungen in der Ausführung der Kieselsäureprobe möchte ich noch folgendes bemerken.

Damit man im Unterrichtslaboratorium nicht durch unsaubere Glasstäbe in die Gläser mit Kryolith (oder Flussspat) und Magnesit Verunreinigungen bringt, kann man in den genannten Gläsern durchbohrte Korkstopfen mit festsitzenden Glasstäben anbringen.

Da es nicht immer leicht ist, die kleine Schwefelsäuremenge in den Platintiegel zu giessen, ohne dass durch Abstreichen des letzten Tropfens eine Kleinigkeit auch auf die Aussenseite des Tiegels kommt, was für die Kollodiumhaut natürlich vernichtend ist und deshalb vermieden werden muss, setze ich immer die Schwefelsäure mittels einer Tropfflasche zu.

Chemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt,
Kopenhagen.

Neue Gasentwicklungsapparate.

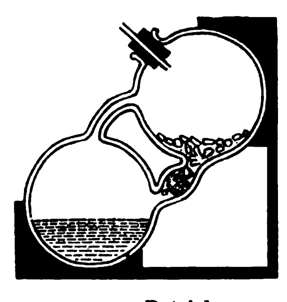
Von

Prof. Dr. S. Bošnjaković.

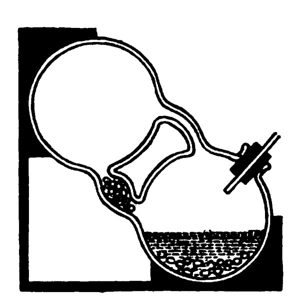
(Mit Abbildungen.)

Die beiden in Figur 55 und 56 abgebildeten Gasentwicklungsflaschen sind nach dem Umkippungs-Prinzipe des Babo'schen Apparates gebaut. Einfach in der Ausführung, aus einem einzigen Stücke, ohne Metall-

Fig 55.



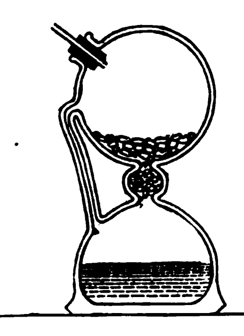
ausser Betrieb



im Betrieb

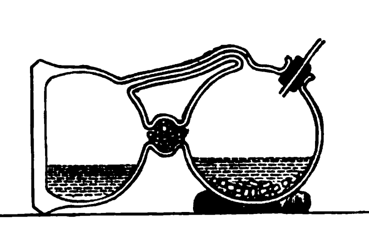
bestandteile, ohne Glashähne oder eingeschliffene Glasteile, ohne Guttaperchagefässe oder besondere Kautschukpfropfen, leicht zu reinigen, stets dicht — sind sie sehr handlich und jederzeit durch einfaches Umkippen schnell in und ausser Funktion zu setzen. Den Strom der entweichenden Gase könnte man zwar durch ein am Entbindungsrohre eingeschaltetes

Fig. 56.





ausser Betrieb



im Betrieb

T-Stück mit Quetschhähnen regulieren, jedoch sollen diese Apparate die regulierbaren nicht ersetzen, vielmehr in jenen Fällen, wo für ge-

wöhnlich kein genau regulierbarer Gasstrom nötig ist, gute Dienste leisten. Zur Zeit fehlt es für solche Zwecke an handlichen und billigen Apparaten. Die vorliegenden ermöglichen es, in kleinen Laboratorien, Schulen etc., überhaupt in Arbeitsstätten, wo Gasentwicklungsapparate nicht sehr häufig benutzt werden, für einzelne Gase je einen Apparat immer gefüllt und gebrauchsfertig bereit zu halten. Mit Rücksicht auf die Billigkeit dieser Apparate könnten auch einzelne Praktikanten ihre eigenen Apparate zur Verfügung haben.

Das Alleinanfertigungsrecht für diese Flaschen (wie auch für das in dieser Zeitschrift **43**, 230 beschriebene Pyknometer) hat sich die Firma Dr. Siebert und Kühn in Cassel gesichert.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Schranz.

Über die Anwendung des Titanchlorids, sowie des Titansesquisulfats und -oxyds als Reduktionsmittel hat Edmund Knecht[1]) Mitteilung gemacht und in einer zweiten Abhandlung gemeinsam mit Eva Hibbert[2]) weiter darüber berichtet.

Lässt man auf die wässrige, stark salzsäurehaltige Lösung von Titantetrachlorid granuliertes Zinn einwirken, bis die Tiefe der Violettfärbung nicht mehr zunimmt, giesst von dem Zinn ab und fällt nach Verdünnung mit Wasser das in Lösung gegangene Zinn durch Schwefelwasserstoff, so erhält man eine zwar etwas schwache, aber für maſsanalytische Zwecke noch völlig ausreichende, reine Titantrichloridlösung. Wenn kein ganz reines Produkt erforderlich ist, kann man auch aus käuflichem Titansulfat das Tetrahydroxyd fällen, dies in starker Salzsäure lösen und dann das Tetrachlorid mit Zinkstaub zu Trichlorid reduzieren.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 166.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 1549.

Neuerdings kommt eine elektrolytisch hergestellte Titantrichloridlösung in den Handel, die für die meisten Zwecke genügend rein und direkt verwendbar ist. Da sie meist etwas Schwefelwasserstoff enthält, so versetzt man vor dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Salzsäure und kocht einige Zeit. Die Verfasser empfehlen die käufliche Lösung aufs Zwanzigfache zu verdünnen. Im Vakuum lässt sie sich so weit einengen, dass sie beim Erkalten zu Kristallnadeln erstarrt, die an der Luft rauchen und beim Stehen zerfliessen. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht.

Titanchlorid reduziert schweflige Säure zu hydroschwefliger Säure. Durch sofortige Neutralisation (ehe weitere Zersetzung eintritt) erhält man hydroschwefligsaures Natrium, während Titanhydroxyd ausfällt. Kupfersalzlösungen werden zunächst zum Kuprosalz, dann zu Metall reduziert. Diese Reaktion gelingt noch besser mit dem Titansesquisulfat. Eisenoxydsalze werden schon in der Kälte zu Oxydulsalzen reduziert. Man kann auf dieses Prinzip eine Methode zur Bestimmung des Eisens einerseits, des Titans andererseits gründen.

Die Reaktion zwischen Eisenchlorid und dem Titantrichlorid verläuft in salzsaurer Lösung nach folgender Gleichung:

$$Ti\,Cl_3 + Fe\,Cl_3 = Ti\,Cl_4 + Fe\,Cl_2.$$

Als Indikator benutzt man Rhodanammonium.

Die zur Erprobung der Methode benutzte Eisentiterlösung haben die Verfasser aus dem Mohr'schen Salz bereitet. Um Eisen zu bestimmen, wird in salzsaurer Lösung titriert bis zum Verschwinden der Rhodanreaktion in einer herausgenommenen Probe. Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung von Ferrisalz neben Ferrosalz. Im letzteren Falle titriert man zunächst in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat das Eisenoxydul und dann, nach Ansäuern mit Salzsäure, das Gesamteisen mit Titantrichlorid.

Man kann die Methode auch zur Bestimmung der Salpetersäure oder Chlorsäure benutzen, indem man diese Körper auf Eisenoxydulsalz wirken lässt und das gebildete Eisenoxyd titriert. Bei Chlorsäurebestimmungen kann man auch überschüssiges Titantrichlorid zum Chlorat zufügen und mit Eisenchlorid das noch vorhandene Titantrichlorid zurücktitrieren.

Dass sich die Titanbestimmung so ausführen lässt, haben Knecht und Hibbert durch Versuche mit Kaliumtitanfluorid gezeigt.

Auch organischen Körpern gegenüber wirkt Titantrichlorid stark reduzierend, so werden Nitroverbindungen zu Aminen reduziert. Bei Anwesenheit mehrerer Nitrogruppen kann man durch Anwendung begrenzter Mengen von Titantrichlorid auch nur partiell reduzieren.

Azokörper werden in heisser Lösung sofort entfärbt. Fumarsäure liefert Bernsteinsäure, Zitrakonsäure Brenzweinsäure. Basische Farbstoffe werden zu Leukobasen reduziert. Indigo wird zu Indigweiss, respektive darüber hinaus zu einem gelben, noch nicht näher studierten Körper reduziert. Berlinerblau auf Baumwolle wird entfärbt, doch bildet sich an der Luft oder beim Waschen in fliessendem Wasser die Farbe wieder zurück. Auffallenderweise wird dagegen Tetranitrozellulose nicht reduziert.

Die von Knecht und Hibbert angestellten Versuche zur analytischen Benutzung dieser Reduktion organischer Stoffe führten zu folgenden Ergebnissen.

Azoverbindungen werden unter Spaltung der Azogruppe leicht reduziert; da hierbei Entfärbung eintritt, so ist die Bestimmung höchst einfach. Der Azokörper muss in Wasser löslich sein oder durch Sulfurierung in eine lösliche Sulfosäure übergeführt werden können.

Gibt Salzsäure mit dem Azokörper keinen Niederschlag, so ist die Bestimmung einfach. Man titriert die kochend heisse, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlensäure auf Entfärbung. Bei unlöslichen Verbindungen wird mit einem Überschuss von Titantrichlorid reduziert und der Überschuss mit Eisen bestimmt.

Die mitgeteilten Belege zeigen sehr schöne Übereinstimmung für Azokörper wie für Nitro- und Nitrosoverbindungen. Die Nitroverbindungen müssen, da die Entfärbung schon vor vollendeter Reduktion eintritt, indirekt titriert werden, das heisst mit einem Überschuss an Trichlorid; manche Verbindungen, wie zum Beispiel Nitrobenzol, werden vorteilhaft vor der Reduktion sulfuriert. Bei der Bestimmung der Nitroverbindungen treten auf eine Nitrogruppe 6 Moleküle des Titantrichlorids in Reaktion.

Nitrosoverbindungen, zum Beispiel Nitrosodimethylanilin, lassen sich direkt titrieren.

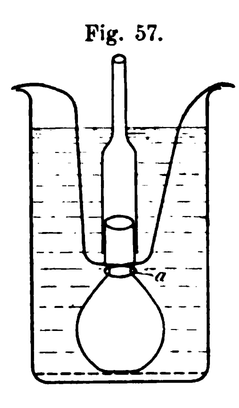
Das Titansesquisulfat, welches elektrolytisch hergestellt und als Natriumsulfatdoppelsalz in den Handel gebracht wird, eignet sich seiner Unlöslichkeit in Alkohol wegen nicht zur Reduktion organischer Körper. In Wasser ist es löslich. Diese Lösung wirkt, wie bereits oben hervorgehoben, stark reduzierend.

Titansesquioxyd kann aus dem Trichlorid durch Natronlauge gefällt werden. Der schwarze Niederschlag lässt sich auf der Nutsche abfiltrieren und Auswaschen.

Es bietet ein bequemes Mittel zu Reduktionen in neutralen und ammoniakalischen Lösungen. Da es hierbei in weisses Titanoxyd übergeführt wird, so liegt hier ein Fall von Reduktion vor, bei welchem nichts von dem Reduktionsmittel in die Lösung gelangt.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Wachses bringt Hugo Mastbaum[1]) einen neuen Beitrag.

Fig. 57.



Die wohl allgemein benutzte Hager'sche, ursprünglich aber von Fresenius und Schulze (wenn auch nicht speziell für Wachs) angegebene Schwimmprobe hat zweifellos ihren technischen Wert und kann bei Einkäufen vorteilhaft verwendet werden, um sich vor gröblichem Betrug zu sichern. Für genauere Werte ist die Schwimmprobe jedoch ungeeignet. Hierzu empfiehlt Mastbaum die Bestimmung im Pyknometer bei 100 ° C. Dieselbe wird in dem in Figur 57 abgebildeten Kolben ausgeführt, welcher mit einer Drahtschlinge in dem mit Wasser gefüllten Becherglase aufgehängt ist. Der Kolbenhals ist durch einen oben ausgezogenen Aufsatz gegen eine Benetzung des Inhaltes durch Wasser geschützt.

Den Kolben mit dem Wachs lässt man etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in dem siedenden Wasser, zieht ihn dann so weit heraus, dass der Hals eben aus dem Wasser ragt, nimmt das Schutzrohr ab und setzt das vorher angewärmte Kapillarrohr auf. Benutzt man statt des ausgezogenen Schutzrohres ein gleich weites Rohr, so kann man leicht die Kapillare vor dem Entfernen des Schutzrohres aufsetzen. Der Verfasser bezieht die Resultate auf D $^{100}/_{15}{}^0$. Da die Pyknometer aus Jenenser Glas gefertigt sind, so kann man mittels der Tabelle von P. Fuchs[2]) die Resultate auf Wasser von 4 ° C. leicht umrechnen. Die Resultate sind sehr genau, die Methode wird auch bei anderen Substanzen, Fetten und Ölen, sehr praktisch sein, ausserdem kann das Wasser als Badflüssigkeit noch durch andere Flüssigkeiten ersetzt werden.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 929.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 25; vergl. auch diese Zeitschrift **39**, **110**.

Die Bestimmung der Konsistenz salben- oder gallertartiger Massen nimmt R. Kissling[1]) in der Weise vor, dass er einen unten zugespitzten Aluminiumstab von 50 *g* Gewicht, der in einer Glasröhre senkrecht geführt ist und oben einen Teller zum Auflegen weiterer Gewichte von 50, 100 und 200 *g* trägt, in die Masse einsinken lässt.

Kissling misst die zum Einsinken einer bestimmten Länge des Stabes erforderliche Zeit und drückt die Konsistenz in sogenannten Konsistenzzahlen aus, die in empirischer Weise aus der Eintauchzeit und Belastung abgeleitet sind.

Die Bestimmung der Borsäure, hauptsächlich durch Methoden mit physikalischer Grundlage, beschreibt A. Wynter Blyth.[2]) Borsäure erhöht bekanntlich das spezifische Drehungsvermögen mancher optisch aktiven Körper wie Weinsäure, Mannit etc. Auf Grund dieser Tatsache hat der Verfasser bestimmte Mengen Rechtsweinsäure, 3 *g*, und Borsäure in Methylalkohol gelöst, die Lösung auf 28 *cc* gebracht und polarisiert. Aus dem Drehungsvermögen, welches mit dem Gehalt an Borsäure steigt, lässt sich dieser berechnen.

Die Bestimmung der Borsäure durch Schmelzen mit Soda und Feststellung des Verlustes an Kohlensäure ist, nach Ansicht des Verfassers, überflüssig, die Bestimmung soll durch einfaches Kochen einer Sodalösung mit Borsäure auszuführen sein. Für 1 *mg* Borsäure werden 0,177 *mg* Kohlensäure frei.

Auch die elektrische Leitfähigkeit von Borsäurelösungen wurde geprüft. Der Verfasser empfiehlt, diese Methode mit der vorhergehenden zu kombinieren und nach dem Kochen der Borsäure mit Soda die Salzlösung mittels der Kohlrausch'schen Telephonmethode zu untersuchen.

Über präzise Definition von chemischen Messinstrumenten berichtet Heinrich Göckel.[3])

Der Verfasser schlägt vor, während der Zeit eines Übergangsstadiums, in welchem wir heute noch neben einander Messgeräte besitzen, die nach verschiedener Grundlage (wahres oder Mohr'sches Liter) geeicht sind, durch geeignete Hilfsmittel die durch die verschiedenen Maſssysteme bedingten Unsicherheiten auszuscheiden. Vor allem sollten

[1]) Chemiker-Zeitung **22**, 867.

[2]) Journal of the chemical society **75**, 722.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 707; vergl. auch Chemiker-Zeitung **25**, 1084 u. **26**, 159; vom Verfasser eingesandt.

beim Bezuge chemischer Messgeräte vom Chemiker genauere Angaben bezüglich des gewünschten Justierungssystems gemacht werden. Die Gefässe selbst sollten mit genauen Angaben versehen werden, die das benutzte System sofort erkennen lassen, so dass hierdurch die mit nach verschiedenen Systemen justierten Apparaten erhaltenen Werte verglichen werden können.

Die Messinstrumente für Flüssigkeiten empfiehlt der Verfasser ausser mit der Bezeichnung $\frac{15^0 C.}{4^0 C.}$ oder $\frac{15^0 C.}{15^0 C.}$ etc., welche die Grundlage des Eichungssystems erkennen lassen, auch mit dem Buchstaben E oder A zu versehen, die angeben, ob auf Einguss oder Ausguss geeicht ist. Prozentbüretten sollten, um Irrtümer auszuschliesen, mit der Angabe versehen sein, wie die Prozente zu verstehen sind, welches Volumen Flüssigkeit zur Titration gebracht wird, und welche Stärke die Titerflüssigkeit zur Giltigkeit der Prozentteilung haben muss. Polarisations-Kolben sollten ausser der Temperaturangabe das für das System giltige Normalgewicht tragen, den Büretten sollten Korrektionstabellen beigegeben und ferner bei diesen wie auch bei Pipetten über Einstellung und Auslaufzeit Angaben gemacht werden.

Bei Instrumenten zur Messung von Gasen soll die Wartezeit für das Zusammenfliessen der Sperrflüssigkeit möglichst gross gewählt werden, so dass sie für Apparate verschiedener Form ausreicht. Die Meniskuskorrektion darf nicht vernachlässigt werden. Diese ist von dem Verfasser in Bezug auf Wasser und Quecksilber, für Röhren verschiedener Weite neu bestimmt worden. Die Resultate und ebenso die Beschreibung des Apparates befinden sich an anderer Stelle. [1])

Instrumente zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes sollen ebenfalls mit genaueren Angaben versehen werden, zum Beispiel auch wieder mit Angabe des Systems wie $\frac{15^0 C.}{15^0 C.}$, welches bei der Gehaltsbestimmung von alkohol- und zuckerhaltigen Flüssigkeiten unter Benutzung der Windisch'schen Tabellen in Betracht kommt.

Der Verfasser empfiehlt sehr warm die von Aubry eingeführten Pyknometer mit Millimeterskala, mittels welcher leicht Korrekturen vorgenommen werden können.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 49; vergl. diese Zeitschrift **43**, 406.

Sämtliche Apparate, welche von der Prüfungsanstalt des Verfassers für Apparate und Reagenzien bezogen werden können, sind, ausser mit aufgeätzten Angaben, noch mit Prüfungsscheinen versehen, welche alle weiteren wertvollen Angaben über Behandlung, Korrektionen, Ablesungen etc. enthaten.

Einen Einschalthahn für Gasmessungen nach der von H. Rabe[1]) angegebenen Methode aus der Druckdifferenz beschreibt derselbe Verfasser[2]). Die Vorrichtung gestattet, ohne irgend eine Gefahr für die Messapparate, die Differenz der abzulesenden Drucke zum direkten Ausdruck zu bringen.

Über die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen hat W. C. Heraeus[3]) Versuche angestellt. Diese erstreckten sich auf die Prüfung, in wie weit Kohle, reduzierende Gase (Wasserstoff) an der Zerstörung des Platins in Gegenwart von Magnesiumpyrophosphat mitwirken, und ferner auf den Einfluss des Ammoniaks beim raschen Erhitzen des Ammoniummagnesiumphosphats.

Die Reduktion durch Kohle beginnt etwa bei 950^{0} und wächst bei höherer Temperatur in dem Mafse, als diese steigt, dabei bildet sich Phosphorplatin. Ähnlich wie Kohle wirkt Wasserstoff, sowohl bei Platin wie bei Platinlegierungen.

Sehr stark reduzierend wirkt das beim Glühen des Ammoniummagnesiumphosphats frei werdende Ammoniak, wenn das Glühen sehr rasch erfolgt. Enthält der Niederschlag noch Ammoniumphosphat, so ist die Reduktion noch stärker. Die Ursache der Zerstörung des Platins scheint im allgemeinen an den Arbeitsmethoden zu liegen. Es empfiehlt sich also, ein getrenntes Erhitzen von Filter und Niederschlag, sowie ein vorsichtiges, nicht zu rasches Glühen, um wenigstens einer grösseren Zerstörung des Platins vorzubeugen. Hinsichtlich der Gooch'tiegel macht Heraeus noch darauf aufmerksam, dass dann, wenn eine grössere Anzahl von Glühungen hinter einander ohne jedesmalige Entleerung des Tiegels vorgenommen wird, der frische Niederschlag im schon verglühten aufgesaugt wird, und dass dann bei schnellem Erhitzen die Möglichkeit vorliegt, dass, bevor der grösste Teil des Ammoniaks entweichen konnte, die Reduktionstemperatur bereits erreicht ist.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 42.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 136.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 917.

Einen Laboratoriumstiegel hat A. Eimer[1]) angegeben. Der Tiegel ist aus Platin oder aus einem anderen Material hergestellt und besitzt einen Deckel mit Öffnung, in welch' letztere ein Rohr mit seitlichem Rohransatz eingesetzt ist, um während des Erhitzens eine Flüssigkeit oder ein Pulver (Schmelzmittel etc.) einführen zu können. Durch eine zweite Röhrenkombination können die während des Prozesses entwickelten Gase nach einem Sammelgefäss geleitet werden.

Gefässe aus geschmolzenem Quarz, hergestellt von Heraeus in Hanau und Siebert & Kühn in Kassel, empfiehlt R. Abegg[2]). Diese Gefässe sind nicht hygroskopisch, werden durch Wasser nicht angegriffen und sind auch bis 1400° volumbeständig. Wegen ihres kleinen Ausdehnungskoëffizienten können die Gefässe, ohne zu springen, grossen Temperaturschwankungen unterworfen werden.

Apparate zur Wasseruntersuchung beschreiben Gg. Edw. Thomas und Clarence A. Hall[3]). Zur Bestimmung des freien Ammoniaks und des Albuminoid-Stickstoffes nach Wanklyn empfehlen die Verfasser einen Destillationsapparat, der ganz ähnlich denjenigen ist, welche man zu serienweisen Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungen benutzt.

Zur Probenahme von Wasser aus verschiedenen Tiefen benutzen Thomas und Hall eine Flasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen mit einem kurzen und einem langen Rohr. Dieses reicht bis nahe zum Boden der Flasche und ist oben mit einer Gummikappe verschlossen. An der Kappe befindet sich eine Schnur, mittels der nach dem Einsenken in das Wasser die Kappe entfernt wird. Hierdurch dringt dann Wasser in die Flasche, die Luft nimmt dagegen ihren Weg durch das kurze Rohr und einen mit diesem verbundenen langen, über die Wasseroberfläche führenden Schlauch.

Die Flasche sitzt in einem Metallgefäss, dessen Boden noch durch Bleistücke beschwert wird.

Für die Filtration suspendierter Stoffe benutzen die Verfasser Gooch-Tiegel. Auf den Boden derselben kommt eine Schicht von gewaschenem Kies, dann gewaschener, langfaseriger Asbest. Nach dem Absaugen wird vorsichtig noch mehr Asbest eingelegt und dann ein Siebchen aus Porzellan eingesetzt, welches oben zylindrisch ist und unten die Form des spitzen Endes eines Eies zeigt. Den Zwischen-

1) The Journ. of the soc. of chem. industry **22**, 380.
2) Zeitschrift f. Elektrochemie **8**, 861; durch Chem. Centralblatt **74**, I, 65.
3) The Journal of the American chemical Society **24**, 535.



raum zwischen Tiegel und Siebeinsatz füllt man noch mit mehr Asbest aus. Nach fünfstündigem Trocknen bei 110 °C. ist das Filter fertig. Es wird in einem Stativ befestigt und der mit Wasser gefüllte Kolben an demselben Stativ in gestürzter Lage über dem Filter angebracht, so dass sich die Filtration von selbst vollzieht.

Über die Technik der Konservierung und den Transport der zur bakteriologischen Analyse des Wassers bestimmten Wasserproben mittels frigoriferer Mischungen berichtet E. Bertarelli[1]). Zum Versand des Wassers werden zylindrische Apparate empfohlen, in denen eine Art Metallschachtel aus gut verzinntem Kupfer mit sechs Abteilungen für je ein Reagierglas steht. Der Zylinder ist gleichfalls aus verzinntem Metall hergestellt und mit Filz umkleidet. Er ist am Boden mit Entleerungs- und Füllschraube versehen, wird mit 1200—1300 *g* Rhodanammonium und im Augenblick der Wasserentnahme mit ein Liter Wasser gefüllt. Die Temperatur ist anfangs 0,8 ° (bei 22—24 ° Lufttemperatur) und steigt in 8—10 Stunden auf 12 °. Das Rhodanammonium lässt sich wiedergewinnen, es soll an Stelle von Eis treten, wo dieses nicht zu beschaffen ist.

Eine Mikrowage zur Gewichtsbestimmung kleiner Massen beschreibt E. Salvioni[2]). Mittels eines mit Okularmikrometer versehenen Mikroskops werden die Biegungen von sehr feinen, elastischen Drähten beobachtet. Durch Rechnung findet man, dass ein ausgezogener Glasfaden von 0,1—0,2 Millimeter Querschnitt und 10 Millimeter Länge ein Gewicht von 100 *mg* tragen kann, ohne zu brechen. Die Masse kann auf 0,001 *mg* genau gemessen werden, wenn man eine Vergrösserung von 1 : 100 benutzt. Glasdraht und Gewichte befinden sich in einer hermetrisch verschlossenen Kapsel, in welche durch passende, mittels Kautschuk geschützte Öffnungen das Mikroskoprohr und ein Stäbchen zum Verschieben der Lasten eingeführt werden können. Mit der beschriebenen Wage konnte die Verdunstung von Moschus nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten beschreibt A. Bukovsky[3]) ein Heberaräometer nach dem Prinzip von Babinet

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, **33**, 746; durch Chem. Centralblatt **74**, I, 1193.

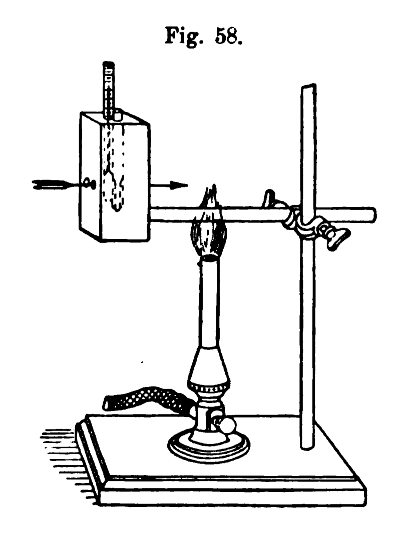
[2]) Il nuovo Cimento [5] **3**, 386; durch Chem. Centralblatt **73**, II, 1150.

[3]) Zeitschrift f. phys. u. chem. Unterr. **15**, 283; durch Beibl. z. d. Annalen d. Physik **27**, 414.

und ähnlich dem von W. Salomon[1]) beschriebenen Instrumente, nur mit engen Röhren für geringe Flüssigkeitsmengen.

Einen Schmelzpunktsbestimmungsapparat beschreibt Hermann Thiele[2]). Der Verfasser benutzt einen Kupferklotz, Figur 58, welcher mittels des an ihm befindlichen Stabes mit einem Stativ verbunden ist. Zwei senkrechte Bohrungen dienen zum Einsetzen des Schmelzröhrchens und eines Thermometers, während die beiden wagerechten Bohrungen zur Beobachtung dienen. Diese können noch, um äussere Temperatureinflüsse ganz auszuschliessen, durch mit Wasserglas befestigte Glasplättchen verschlossen werden. Notwendig ist nach dem Verfasser diese Vorsicht nicht.

Fig. 58.



Die Erhitzung des Klotzes geschieht entweder direkt durch Untersetzen eines Brenners oder durch Erwärmen des Stabes, wie es die Abbildung zeigt. Die Beobachtung des Schmelzens ist sehr leicht, indem die anfangs dunkle, fast schwarze Substanz bei dem Flüssigwerden durchsichtig und hell erscheint.

Die Vorrichtung kann auch dazu benutzt werden, die zu schmelzende Substanz direkt auf den Klotz zu legen, da das Kupfer aber leicht angegriffen wird, so empfiehlt Thiele, auf der Oberfläche des Kupferklotzes oben ein Stück Platinblech auflöten zu lassen. Zum Vergleiche von Thermometern eignet sich die Vorrichtung ebenfalls sehr gut.

Die Prüfung des Apparates wurde durch den Vergleich der Angaben zweier Thermoelemente vorgenommen. Bei sehr raschem Erhitzen dürften die Angaben des Thermometers etwas zu niedrig sein (unter $^1/_2$ Grad), bei langsamem Erhitzen kann dieser Fehler aber eliminiert werden.

Der Apparat kann von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig bezogen werden.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 447.

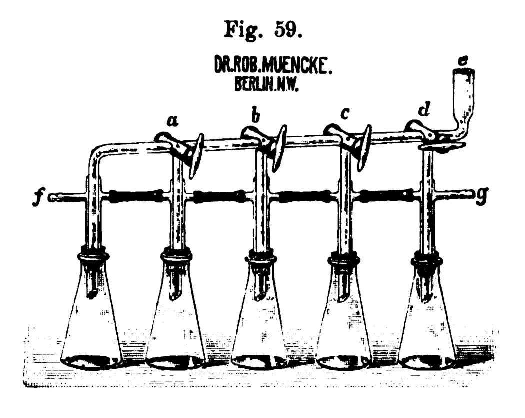
2) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 780.

Zur Bestimmung des Schmelzpunkts von Metallen benutzt W. C. Heraeus[1]) den neuen, von ihm selbst konstruierten, elektrisch geheizten Laboratoriumsofen[2]), indem er ein erbsengrosses Stück des Metalles in denselben bringt und das Schmelzen durch ein Fernrohr beobachtet. Der Schmelzpunkt des reinen, nach dem Goldschmidt'schen Verfahren hergestellten Mangans wurde so in einer Wasserstoffatmosphäre zu 1245 ^{0} gefunden.

Dephlegmationsaufsätze. Vergleichende Studien über die Wirkung verschiedener Formen von Aufsätzen bei der fraktionierten Destillation sind von Sydney Young[3]) ausgeführt worden. Ich verfehle nicht, auf diese eingehende, schon vor einiger Zeit publizierte Arbeit hinzuweisen.

Eine Zwischenvorlage für Vakuumdestillationen hat Br. Molle[4]) angegeben. Figur 59 veranschaulicht die Einrichtung. f und g sind zur Verbindung mit der Saugpumpe bestimmt, die Hähne a, b, c, d sind T-förmig gebohrt, so dass das bei e eintretende Destillat je nach der Stellung der Hähne in ein beliebiges der unter den Hähnen befindlichen Auffanggefässe geleitet werden kann. Durch Verschliessen der Schlauchstücke mit Quetschhähnen kann man eventuell ein einzelnes Auffanggefäss wegnehmen, ohne die Destillation unterbrechen zu müssen.

Fig. 59.



Über ein Flüssigkeitsthermometer für sehr tiefe Temperaturen berichtet Rud. Rothe[5]). Der Verfasser beschreibt ein Thermometer, das mit technischem Pentan gefüllt ist und sich besser eignet wie

1) Zeitschrift f. Elektrochemie 8, 185; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 15, 787.

2) Vergl. diese Zeitschrift 42, 622.

3) Journal of the chemical Society 75, 679.

4) Chemiker-Zeitung 26, 249.

5) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1902, Heft 6; vom Verfasser eingesandt.

Thermometer mit Petrolätherfüllung. Auch in ziemlich engen Röhren konnte Rothe bei Pentan keine Unregelmäfsigkeiten in der Kuppenbildung, Trübung oder Ausscheidungen erkennen. Reines Pentan eignet sich nicht.

Über den Gebrauch hochgradiger Thermometer berichtet A. Kühn.[1]) Dass Fabrikthermometer bis 550° häufig falsche Resultate liefern, liegt nach dem Verfasser an der Nichtbeachtung der richtigen Eintauchtiefe. Sie muss dieselbe sein wie bei der Justierung. Zeigt ein Thermometer zu hoch an, so ist es nicht genügend gealtert, bei niederen Werten hat man sich dagegen allgemein dem Weichwerden des Glases genähert, das durch den hohen Druck, der auf dem Quecksilber ruht, aufgeblasen wird. Auch hierbei ist die Schuld der Nichtbeachtung der Eintauchtiefe zuzuschreiben. Thermometer aus Jenaer Borosilikatglas können nur bis 500°, solche aus Jenaer Verbrennungsglas bis zu 580° benutzt werden.

Eine Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine beschreibt C. Kippenberger[2]). Sie dient a) zum Mischen und Ausschütteln spezifisch verschieden schwerer Flüssigkeiten und zum Mischen wie zum Extrahieren von trockenen und gepulverten Substanzen, b) zur Trennung spezifisch verschieden schwerer Flüssigkeiten, auch solcher, die sich in einem emulsionsartigen Zustande befinden, und c) zum gleichmässigen Schütteln und Bewegen von Flüssigkeitsschichten.

Die Maschine wird von der Firma Max Kaehler & Martini geliefert.

Im Anschluss hieran weise ich auf eine Rührvorrichtung mit Laboratoriumsturbine für geschlossene Gefässe hin, welche G. Freyss[3]) schon vor einiger Zeit vorgeschlagen hat. Die Rührspindel der Vorrichtung ist durch ein Glasrohr hindurchgeführt. Dieses sitzt unten in dem Stopfen des Rührgefässes, oben dagegen ist es in ein weiteres Glasrohr geführt, in welches die Sperrflüssigkeit, zum Beispiel Quecksilber eingefüllt wird. Ein kurzes, etwas engeres Rohr ist von oben in das Quecksilbergefäss eingesetzt und mit einem Stopfen versehen. Durch diesen Stopfen ist die Spindel des Rührers gleichfalls geführt, der Innenraum des Rührgefässes ist vollkommen luftdicht abgeschlossen.

Eine Turbine mit direkter Rührvorrichtung beschreibt

1) Chemiker-Zeitung **27**, 54.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 755.
3) Chemiker-Zeitung **22**, 806.

Leonhard Manslock[1]). Es ist eine modifizierte Rabe'sche Turbine, deren Achse direkt mit dem Rührer verbunden ist. An der Achse sitzt ferner eine kleine Schnurscheibe, um die Turbine auch zum Bewegen anderer Apparate benutzen zu können.

Scheidetrichter. Ein neuer Schüttel- und Tropftrichter, den Edm. Thiele[2]) beschreibt, besteht aus einem besonderen Trichtergefäss und Ablaufrohr, die durch Schliff zusammengefügt werden können und durch ein Gummiband, welches über kleine Ansätze gelegt wird, festgehalten werden. Das Schliffstück des Kugelteiles ist unten geschlossen, dafür aber mit seitlichen Bohrungen versehen, so dass durch Drehen des Schliffstückes die Funktion eines Hahnes ersetzt wird in ähnlicher Weise wie bei der vom Verfasser konstruierten Bürette.[3])

Einen Schütteltrichter mit Reserveraum für mehrfache Ausschüttelungen einer Flüssigkeitsmenge empfiehlt Theodor Posner[4]).

In dem Abflussrohr eines gewöhnlichen Scheidetrichters befindet sich eine der oberen Kugel im Rauminhalt fast gleiche, kugelige Erweiterung, die unten durch einen Hahn abgeschlossen ist. Zwischen beiden Kugeln befindet sich ein Hahn mit zwei Bohrungen. Bewirkt die eine die Verdindung beider Kugeln, so stellt die zweite die Verbindung der jeweils unteren Kugel mit der freien Luft her, so dass die Flüssigkeit aus der oberen in die untere Kugel fliessen kann.

Ein neuer Scheidetrichter von E. Thon[5]) unterscheidet sich von der üblichen Form dadurch, dass der Hahn hier durch ein Rohr ersetzt ist, welches senkrecht durch den Hals des Trichters bis in die Verjüngung geführt und in diese wie in den oberen Hals eingeschliffen ist. Vermöge seiner Konstruktion an seinem unteren Ende und eines Ringes am oberen Teile lässt sich das Rohr drehen; der untere Teil wird hierdurch entweder abgeschlossen oder geöffnet.

Einen ähnlichen Apparat hat einige Zeit früher auch P. N. Raikow[6]) angegeben, den ich deshalb hier noch erwähne.

Eine neue Scheideflasche als Ersatz für die Florentiner Flasche beschreibt Leo Glaser[7]). Die Vorrichtung besitzt den Vorzug, zwei

---

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, 985.
[2]) Chemiker-Zeitung **25**, 397.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 406.
[4]) Chemiker-Zeitung **22**, 868.
[5]) Chemiker-Zeitung **27**, 796.
[6]) Chemiker-Zeitnng **24**, 1089.
[7]) Chemiker-Zeitung **26**, 1145.

Flüssigkeiten, die man zum Beispiel durch Destillation erhalten hat, leicht und quantitativ trennen zu können, ohne eine Überführung in einen besonderen Scheidetrichter vornehmen zu müssen. Letzterer ist hier in den Hals einer gewöhnlichen Flasche mit Ablasshahn eingesetzt. Die Destillation erfolgt somit in den Trichter; von den sich allmählich trennenden Flüssigkeiten kann die untere bequem in die Flasche durch den Hahn abgelassen werden.

Einen Trockenschrank mit Luftdurchströmung beschreibt W. Gallenkamp[1]). Das Saugen der Luft durch den Apparat wird erreicht durch eine kleine Dampfstrahlpumpe, die mit der Dampfausströmungsöffnung, einem knieförmigen Rohr an der Seite des Kastens, sowie mit einem zweiten Rohransatz verbunden ist, welcher mit dem Trockenraum in Verbindung steht. Die Luft, welche in den Kasten eintritt, passiert zuerst eine Waschflasche mit Schwefelsäure und alsdann ein in dem mit Wasser gefüllten unteren Teil des Kastens wagerecht liegendes mit Kupferspänen gefülltes, ziemlich langes Rohr, dessen Wärme mit der Luft in das Innere des Kastens eingeführt wird.

Zum Einsetzen von Scheidetrichtern empfiehlt C. Daeschner[2]) einen Heizschrank für solche Fälle, in denen eine Trennung der Flüssigkeiten erst bei höherer Temperatur eintritt. Der Schrank ist mit zwei gegenüberliegenden Glimmerplatten versehen, um eine Beobachtung des Trichters zu ermöglichen. Der Deckel des Kastens ist nach links und rechts verschiebbar zum bequemen Einsetzen des Trichters, das Erhitzen geschieht durch einen Heizkranz unter dem Boden des Apparates.

Extraktsammler nennt Wilh. Szigeti[3]) eine Vorrichtung, die dazu dient, grössere Mengen Extraktionsflüssigkeit einzudampfen und das Extrakt zu wägen.

Sie besteht aus einem kleinen Wägegläschen, auf das, mit einem Rohr ziemlich tief hineinragend, ein beiderseits offenes Kugelgefäss aufgesetzt ist. Letzteres ist in den Hals des Wägegläschens eingeschliffen und über der Schliffverbindung mit einem Stück Gummischlauch festgehalten. Füllt man die Extraktionsflüssigkeit ein, so erfüllt sie das Wägegläschen (oben einen ringförmigen Luftraum abschliessend) und einen erheblichen Teil der Kugel. Verdampft man nun mit kleiner Flamme

---

1) Chemiker-Zeitung **26**, 249.
2) Chemiker-Zeitung **27**, 121.
3) Österr. Chemiker-Zeitung **5**, 125.

das Extraktionsmittel, so sammelt sich das Extrakt quantitativ im Wägegläschen, da die kondensierten Dämpfe die in der Kugel anfänglich haftenden Anteile alle nach unten waschen. Nach Abnahme der Kugel trocknet und wägt man das Extrakt im Wägegläschen.

Ein Elektrolyse-Stativ und einen Mikrobrenner beschreibt Ferd. Kryz[1]).

Das Stativ besteht aus einem Dreifuss mit breitem oberem Rand, auf den die Gefässe, in denen elektrolysiert wird, gestellt werden. Die Füsse des Dreifusses sind durch kurze Gummistücke von der Unterlage isoliert. Die Elektrodenhalter sind gleichfalls mit dem Dreifuss verbunden und wohl von diesem isoliert. Zum Elektrolysieren in Platinschalen beschreibt Kryz ein zweites Stativ, das auf einen Brenner gesetzt wird, auch der Kathodenhalter ist auf dem Brenner befestigt. Die Schale wird von einem Ring getragen.

Ein eventuelles Erhitzen erfolgt entweder direkt durch die Flamme des Brenners oder, bei vorsichtigerem und schwachem Erhitzen, durch Erwärmen einer Platte, welche auf ein Dreieck gelegt wird, das sich an dem Stativ in einem gewissen Abstand von dem oberen Rand befindet.

Zum Erhitzen dient entweder ein Bunsenbrenner oder ein Mikrobrenner. Derselbe ist ein Bunsenbrenner mit konischem Aufsatz. Dieser besitzt eine senkrechte, feine Bohrung und Ansätze zum Aufsetzen eines Schornsteins. Befestigt wird der Aufsatz auf dem Brenner mittels eines Schlauchstückes.

Ein elektrisch geheizter Laboratoriumsofen für hohe Temperaturen, den Holborn[2]) konstruiert hat, gestattet bei einer Stromspannung von 110 Volt die Erreichung einer Temperatur bis zu 1500° C.

Der Ofen wird in zwei Formen angefertigt, die eine dient zum Erhitzen von Tiegeln und die andere für Röhren von 44 *cm* Länge. Der Strom wird durch Platin- oder Nickeldraht geführt, der um ein Porzellanrohr, beziehungsweise einen Porzellanzylinder, gewickelt ist. Nickeldraht gestattet nur die Erreichung einer Temperatur von 1000° C. Der Tiegel, in dem die Substanz erhitzt werden soll, wird in Asbest oder Quarz gepackt.

---

1) Österr. Chemiker-Zeitung **5**, 124.

2) Eng. and Mining. Journ. **17**, 1902; durch The Journal of the society of chem. Industry **21**, 792.



Chas. P. Mc. Kenna[1]) beschreibt eine kleine, elektrisch geheizte Retorte, die er zu Versuchen über trockene Destillation, Kohleverbrennung, Glühen von Mineralien etc. benutzt. Sie besteht aus einem in ein Holzgefäss eingesetzten Glasrohr, das sich oben halbkugelig erweitert. Auf dieses ist mit einer Schliffläche ein domartiger Deckel aufgesetzt, der durch eine Klammer festgehalten wird. Das Glasrohr ist von Platindraht umwunden, in welches der Heizstrom von etwa 7,5 Ampère und 120 Volt geleitet wird. Durch ein seitliches Glasrohr kann man ein Gas einleiten. Der Dom trägt ein Ableitungsrohr für die Verbrennungsprodukte.

Ein Bad zur Erhaltung hoher Temperatur während langer Zeit hat Charles Baskerville[2]) angegeben. Ich muss mich mit dem Hinweis auf dasselbe begnügen.

Einen Laboratoriumsdampfüberhitzer beschreibt J. Freundlich[3]). Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Kessel aus Weissblech, der zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt wird und mit einem Sicherheitsventil versehen ist. Durch die Mitte des Kessels und in senkrechter Richtung ist ein oben und unten offener Blechkonus geführt, in welchem sich die Dampfüberhitzungsschlange befindet. Diese wird durch Verbindung des einen Rohrendes mit dem Kessel von diesem mit Dampf gespeist. Das andere Ende führt nach aussen und ist mit einem Thermometer versehen.

Zuerst wird der Inhalt des Kessels zum Sieden erhitzt, und dann, wenn Dampf aus dem freien Ende herausströmt, setzt man den Brenner unter das Schlangenrohr.

Einen Schutzaufsatz aus Porzellan für Wasserbäder hat H. Mehring[4]) konstruiert. Die Vorrichtung hat die Form eines umgekehrten Trichters mit einem kurzen, etwas gebogenen Abzugsstutzen für die Wasserdämpfe und ist in der Nähe des Trichterrandes mit drei Ansätzen zum Aufsetzen auf das Wasserbad versehen. Durch diese Ansätze von passender Höhe findet eine bessere Luftzirkulation statt als bei anderen Konstruktionen, die gebogene Form des Abzugsrohres gestattet den Anschluss an eine Abzugsöffnung in der Wand.

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **25**, 415.
[2]) The Journal of the American chemical Society **24**, 1025.
[3]) Chemiker-Zeitung **26**, 1084.
[4]) Chemiker-Zeitung **27**, 636.

Einen Sublimationsapparat einfachster Form beschreibt C. Nicolaysen[1]). Die Vorrichtung besteht aus einem äusseren, mit Abzugsrohr versehenen zylindrischen Gefäss mit gewölbtem Boden. In dieses ist ein Reagensrohr mittels Stopfens eingesetzt, in dessen zweifach durchbohrten Verschluss ein bis zum Boden des Rohres führendes und ein kurzes Rohr eingesetzt sind. Durch das lange Rohr wird Kühlwasser eingeführt. Die zu sublimierende Substanz kommt in das äussere Gefäss, sie setzt sich während der Sublimation fest an die Wandung des kleinen Kühlers an.

Einen Träger für das von Lunge und Cedercreutz[2]) beschriebene Zehnkugelrohr, welches häufig zur Analyse des Azetylens benutzt wird, hat A. Schoonjans[3]) angegeben. Es ist ein in einem Fuss verstellbarer Stab, der mit einem bügelförmigen Stück versehen ist. Dieses ist an seinen Enden gabelförmig gestaltet, zum Einlegen des Kugelrohres, und kann verstellt werden, um diesem die gewünschte Neigung zu geben.

Eine Trichtermensur aus Porzellan beschreibt W. Haldenwanger[4]). An dem Ausguss befindet sich ein trichterförmiger Ansatz, der die Verwendung eines besonderen Trichters überflüssig macht und ein bequemes Arbeiten gestattet.

Zur Entnahme kleiner Quecksilbermengen für Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungen beschreibt R. Meyer[5]) eine kleine Vorrichtung, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Späth'schen Sedimentierglas[6]) besitzt. Im Hahnkern des Gefässes befindet sich eine kleine Grube, durch welche beim Abschliessen des Hahnes ein bestimmtes Quantum des Metalls abgetrennt wird das durch ein kleines, angeschmolzenes Röhrchen abfliessen kann. Die hierfür erforderliche Luft tritt durch eine seitliche Öffnung in den Hahnkern ein.

Zum Zerreiben von Erzen empfiehlt Mc. Kenna[7]) einen maschinell getriebenen Apparat, welcher ähnliche Bewegungen ausführt wie die der Hand bei dieser Tätigkeit. Hierzu dient ein exzentrisch an

[1]) Chemiker-Zeitung **25**, 1031.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 367.
[3]) Chemiker-Zeitung **28**. 106.
[4]) Chemiker-Zeitung **27**, R. 104.
[5]) Chemiker-Zeitung **22**, 331.
[6]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 320.
[7]) Eng. and Mining Journ. **70**, 462; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 376.

einer rotierenden Achse befestigtes Achatpistill, welches durch eine Feder gegen die Wand des Achatmörsers gedrückt wird. Ein seitlich angebrachter Kratzer bringt das Erz immer in die Mitte der Schale, welche gegen die Drehung des Pistills rotiert.

Einen Destillations- und Rückflusskühler hat F. Allihn [1]) konstruiert. Der Verfasser hat den von ihm selbst früher beschriebenen [2]) und jetzt fast überall benutzten Kugelkühler in der untersten Kugel mit einem kleinen aufwärts gerichteten Rohrstück versehen, so dass die Flüssigkeit in der Kugel stehen bleibt, die durch ein anderes schräg abwärts gerichtetes Rohr, das gleichfalls an der Kugel angeschmolzen ist und den äusseren Mantel durchsetzt, abläuft. Wendet man den Kühler in umgekehrter Stellung an, so wirkt er, wie der einfache Kugelkühler, als Rückflusskühler.

Einen Kühlerhalter, welcher der Firma Dittmar und Vierth in Hamburg geschützt ist, beschreibt Lendrich [3]). Es ist ein rechtwinklig gebogener Stab, unter dessen Biegung sich eine federnde, runde Führungsgabel befindet, während am Ende des Stabes eine Hülse mittels einer Schiebevorrichtung befestigt ist. Der Kühler ruht so unten in der passend geformten Hülse und oben wird er durch die Führungsgabel gehalten. Die Vorzüge des Halters bestehen in der bequemen Handhabung und der sicheren Haltung des Kühlers, ohne dass dieser gedrückt wird.

Einen Kochflaschenisoliergriff empfiehlt die Firma Martin Wallach Nachfolger [4]) in Kassel. Der Griff besteht aus einem etwas über handbreiten, schwach federnden Blechstreifen, der über den Kolbenhals gelegt wird. Der obere Rand des Streifens ist geschlitzt, seine Enden sind umgebogen und greifen über den Halsrand des Kolbens, um ein Verschieben des letzteren in dem Griff zu vermeiden. An dem Blechstreifen sind Filzlappen angebracht, welche sich beim Gebrauch um denselben herumlegen.

Einen Universal-Dreifuss mit verstellbaren Zungen beschreibt F. Allihn [5]). Unter dem Ringe des gewöhnlichen Dreifusses befinden

---

1) Chemiker-Zeitung **27**, 301.
2) Diese Zeitschrift **25**, 36.
3) Chemiker-Zeitung **27**, R. 153.
4) Chemiker-Zeitung **27**, 54.
5) Chemiker-Zeitung **27**, 664.

sich drei Ösen mit Schrauben. Durch die Ösen sind Metallzungen hindurchgesteckt, die verstellbar sind und das Aufsetzen von Tiegeln, Trichtern, Schalen etc. verschiedener Grösse gestatten.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Über die mafsanalytische und kolorimetrische Bestimmung des Mangans berichte ich im Anschluss an das Referat im letzten Hefte dieser Zeitschrift (S. 582) weiter.

G. von Knorre[1]) hat ein titrimetrisches Verfahren empfohlen, nach welchem das Mangan durch Ammoniumpersulfat aus schwefelsaurer Lösung als Superoxydhydrat gefällt und dann wie bei dem Chloratverfahren bestimmt wird. Über die Abscheidung des Mangans mit Ammoniumpersulfat und den Einfluss fremder Metalle ist bereits bei den gewichtsanalytischen Methoden berichtet worden.[2])

Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Eisen ist darauf zu achten, dass mit dem Mangan nicht allzu grosse Mengen von basischen Eisenoxydsalzen niederfallen. Man stumpft daher in solchem Falle die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge ab, bis eben ein geringer Niederschlag entsteht, und fügt vor der Fällung mit Persulfat 10—20 *cc* Schwefelsäure von 1,17 spezifischem Gewicht hinzu. Unter diesen Versuchsbedingungen wird bei einem hinreichenden Zusatz von Persulfat eine quantitative Fällung des Mangans erreicht, ohne dass grössere Mengen basischer Eisensalze mit niederfallen.

Das Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags geht glatt von statten; sind die ersten Anteile des Filtrats getrübt, so bringt man die trüben Anteile nochmals auf das Filter zurück. Ist die Menge des Eisens im Verhältnis zu derjenigen des Mangans nicht allzu gross, so filtriert der Niederschlag auch ohne Säurezusatz gut. Hervorzuheben ist jedoch, dass bei Abwesenheit von freier Säure in den meisten Fällen zu hohe Werte gefunden werden, vielleicht weil die basischen Eisensalze kleine Mengen von Überschwefelsäure mit niederreissen können.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 1149.

[2]) Diese Zeitschrift 43, 427 (1904).

Zu hohe Manganbefunde lassen sich vermeiden, wenn die Lösung von vorn herein etwas freie Säure enthält, oder wenn man nach der Fällung des Mangans eine geringe Menge Schwefelsäure hinzugibt und 4—5 Minuten kocht.

Der Niederschlag besteht nicht nur aus Mangansuperoxyd, sondern es sind demselben geringe Mengen niederer Oxyde beigemengt. Bei der Titerstellung muss man daher, wie bei dem Permanganat- und dem Chloratverfahren, eine Bestimmung mit einer Manganverbindung von bekanntem Mangangehalt unter Zusatz der im speziellen Falle in Betracht kommenden Menge Eisensalz ausführen; eben so gut lässt sich auch eine manganreiche Eisensorte oder ein Ferromangan von bekanntem Gehalt benutzen. In manchen Fällen wird es auch genügen, den Mangantiter ohne weitere Korrektur aus dem Eisentiter abzuleiten.

Versuche, den durch Kochen mit Persulfat erzeugten Manganniederschlag nicht erst abzufiltrieren, sondern in der abgekühlten Flüssigkeit direkt in Wasserstoffsuperoxyd [1]) zu lösen und den Überschuss des letzteren zurückzutitrieren, führten nur dann zu brauchbaren Resultaten, wenn der Überschuss des Persulfats durch etwa 5 Minuten langes Kochen bei Gegenwart von freier Schwefelsäure zerstört wurde und die Lösung neben Mangan keine anderen Metalle enthielt.

von Knorre beschreibt dann die Anwendung des Verfahrens in besonderen Fällen. 5 *g* Spateisenstein werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird auf $^1/_2$ *l* gebracht und 100 *cc* der etwas freie Säure enthaltenden Lösung mit 100 *cc* 6 prozentiger Ammoniumpersulfatlösung 4 Minuten zum Sieden erhitzt. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird in überschüssiger titrierter Ferrosulfatlösung gelöst und mit Permanganatlösung zurücktitriert.

8 *g* Nickelstahl werden in 150 *cc* Salpetersäure von 1,18 spezifischem Gewicht und 15 *cc* konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird bis zum Entweichen reichlicher Schwefelsäuredämpfe verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und auf $^1/_4$ *l* gebracht. 100 *cc* der nur wenig freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung werden alsdann mit 100 *cc* Wasser und 70 *cc* Persulfatlösung 7 Minuten zum Kochen erhitzt. Das Eisen kann auch zuvor in einem Messkolben durch Zusatz von geschlämmtem Zinkoxyd gefällt und die Abscheidung des Mangans

[1]) Ferrosulfat konnte hierbei nicht in Betracht kommen, weil dasselbe durch überschüssiges Persulfat sofort oxydiert wird.



in einem aliquoten Teil des eisenfreien Filtrats vorgenommen werden. Einfacher erscheint ein zweiter Vorschlag, nach welchem 20 *g* Nickelstahl in 160 *cc* Schwefelsäure von 1,17 spezifischem Gewicht gelöst werden. Die filtrierte Lösung wird auf 500 *cc* gebracht und 100 *cc* derselben zur Oxydation des Ferrosulfats und zur Fällung des Mangans mit einer Lösung von 12 *g* Ammoniumpersulfat in 50 *cc* Wasser zum Kochen erhitzt, oder es wird die Oxydation nach Zusatz von etwas freier Schwefelsäure durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt und die Fällung des Mangans mit 80 *cc* der 6 prozentigen Persulfatlösung vorgenommen.

Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Bestimmung des Mangans in Ferromangan und Spiegeleisen; bei Innehaltung der erforderlichen Vorsichtsmafsregeln lassen sich auch noch verhältnismäfsig kleine Mangangehalte in Roheisen und Stahl bestimmen. Nur bei ganz minimalen Mangangehalten dürfte es sich empfehlen, das Eisen zunächst mit Zinkoxyd abzuscheiden.

Ledebur[1]) löst von Ferromangan 0,3—0,5 *g* und von Spiegeleisen oder Weissstahl 1 *g* in fein gepulvertem Zustande in 50 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1:10); von Flusseisen werden 3 *g* in 60 *cc* Schwefelsäure gelöst. Nach beendeter Lösung filtriert man durch ein kleines Filter in einen etwa 600 *cc* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben. Bei manganhaltigen Rückständen äschert man das Filter in einem Platintiegel ein, erhitzt mit einigen Tropfen Flusssäure und $^1/_2$—1 *cc* konzentrierter Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen und spült die sich ergebende Lösung zu der Lösung im Kolben. Man fügt 150 *cc* (bei Flusseisen 250 *cc*) 6 prozentiger Persulfatlösung hinzu, verdünnt so weit, dass die Flüssigkeitsmenge 250—300 *cc* beträgt, und erhitzt 15 Minuten zum Sieden. Mit dem abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag verfährt man wie bei dem Chloratverfahren. Nach Ledebur hat man erfahrungsgemäfs den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit 0,501 zu multiplizieren um den Titer auf Mangan zu erhalten.

Die von W. Hampe[2]) vorgeschlagene Überführung des Mangans in das violett gefärbte Manganimetaphosphat und Titration desselben

---

[1]) A. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien VI. Aufl. S. 92.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 24, 436 (1885).

mit Ferrosulfat ist auch von Th. Moore[1]) empfohlen worden, mit der Abänderung, dass zur Umwandlung des Manganophosphats in das Oxydphosphat statt Salpeter Kaliumchlorat verwendet wird.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Mangans in den Manganaten und Permanganaten benutzt C. Reichard[2]) eine alkalische Lösung von arseniger Säure. Die Reaktion vollzieht sich in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung bereits in der Kälte und bei Permanganaten nach der Gleichung: $4\,K\,Mn\,O_4 + 5\,As_2\,O_3 = 5\,As_2\,O_5 + 2\,K_2\,O + 4\,Mn\,O$. Die Arsenlösung, welche im Liter 4,95 *g* arsenige Säure und 10 *g* Natronhydrat enthält, wird auf eine Jodlösung eingestellt. Bei Ausführung einer Bestimmung versetzt man die zu titrierende Lösung mit einer abgemessenen Menge der Natriumarsenitlösung und erhitzt, bis die über dem Manganohydroxyd stehende Flüssigkeit klar geworden ist, filtriert und wäscht aus, wobei das Manganohydroxyd in Manganihydroxyd übergeht. Alsdann neutralisiert man das Filtrat mit Salzsäure, übersättigt mit Natriumbikarbonat und titriert die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung unter Zufügen von Stärkekleister zurück. Anstatt den Manganniederschlag abzufiltrieren kann man denselben auch nach beendeter Reduktion sofort wieder in Schwefelsäure lösen und die saure Lösung mit Permanganatlösung titrieren. Die Letztere ist hierbei in schwefelsaurer Lösung auf die Natriumarsenitlösung einzustellen.

Die vorstehende Methode lässt sich nach Reichard[3]) auch benutzen, um die Mangansäure neben Manganoxydulsalzen oder beide Manganverbindungen neben einander zu bestimmen. Man fällt in diesem Falle zunächst die Mangansalze mit Natronlauge und bestimmt erst dann die Mangansäure durch arsenige Säure wie oben angegeben. Der auf dem Filter verbleibende Manganniederschlag kann geglüht und gewogen werden und ergibt die gesamte Menge des vorhandenen Mangans.

Ein zweites Verfahren, welches nur bei einem Überschuss von Permanganat anwendbar ist und eine möglichst neutrale Lösung, sowie die Abwesenheit von Eisenoxyd und Chromoxyd, voraussetzt, beruht darauf, dass Manganoxydulsalze bei 80° C. durch Kaliumpermanganat vollständig gefällt werden. Man bestimmt demnach zuerst die Gesamtmenge des vorhandenen Permanganats nach obiger Methode und dann

---

1) Chem. News **68**, 66.

2) Chemiker-Zeitung **23**, 801.

3) Chemiker-Zeitung **23**, 867.

in einer zweiten Probe, welche man auf 80° C. erhitzt, den Rest des übrig bleibenden Permanganats.

Die Überführung des Mangans in Übermangansäure durch Kochen der stark salpetersauren Lösung mit Bleisuperoxyd und die Bestimmung der gebildeten Übermangansäure auf mafsanalytischem oder kolorimetrischem Wege ist von verschiedenen Seiten empfohlen worden, hat aber auch manche Beanstandung erfahren, namentlich wegen der Unbeständigkeit der Übermangansäure. Der Zerfall der Übermangansäure wird durch die Gegenwart von Bleisuperoxyd verzögert und kann auf ein Minimum reduziert werden, wenn man die oxydierte Lösung rasch abkühlt.

So empfiehlt L. Schneider[1]), 2 *g* Stahl in 200 *cc* verdünnter Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht zu lösen, zum Kochen zu erhitzen und eine reichliche Menge (etwa einen Hornlöffel voll) Bleisuperoxyd zuzugeben. Die Oxydation erfolgt hierbei augenblicklich und unter starkem Aufschäumen. Nach Zugabe des Bleisuperoxyds wird sofort unter häufigem Umschwenken abgekühlt und durch ein Asbestfilter filtriert. Zur Herstellung des letzteren gibt man in die Trichteröffnung einen Platinkonus und füllt den Trichter bis zur Hälfte mit ausgeglühtem und mit Salpetersäure befeuchtetem Asbest. Den Kolben, in welchen man filtriert, kann man mit der Saugpumpe verbinden. Es genügt jedoch, durch Aussaugen der Luft aus dem Kolben mit dem Munde das Filtrieren zu beschleunigen. Das violett gefärbte Filtrat giesst man in ein hohes, auf weisses Papier gestelltes Becherglas und titriert unter zeitweiligem Schütteln mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Wirkungswert. Die Titerflüssigkeit stellt man dar, indem man käufliches Wasserstoffsuperoxyd mit der 2- bis 3-fachen Menge Wasser verdünnt, und bestimmt den Wirkungswert derselben mit Hilfe einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt. Steigt der Mangangehalt der zu untersuchenden Proben über 2 %, so kann die Titration nach der Volhard'schen Methode vorgenommen werden.

Bei Gegenwart von Chrom lässt sich die Bestimmung nicht in gleicher Weise ausführen, da das Chrom bei obiger Behandlung in Chromsäure übergeführt wird und diese durch Wasserstoffsuperoxyd oder Ferrosulfat gleichfalls wieder reduziert wird. H. Jervis[2]) empfiehlt

[1]) Österreich. Zeitschrift für Berg. und Hüttenw. 1892, S. 46.

[2]) Chem. News. 81, 171.

für solche Fälle als Titerflüssigkeit eine Lösung von Ammoniumoxalat. Nach seinem Vorschlage versetzt man die auf etwa 400 *cc* verdünnte, auf 70—80 ° C. erwärmte Lösung mit einem möglichst geringen Überschuss von Ammoniumoxalat und titriert rasch mit Permanganatlösung zurück. Die vorhandene Chromsäure kann dann weiter mit Ferrosulfat titriert werden. Sind jedoch mehrere Prozente Chrom vorhanden, so fallen die Resultate zu niedrig aus, da das Bleisuperoxyd einen Teil des Chroms zurückhält.

Nach Jervis ergibt die Bestimmung des Mangans nach den auf obigem Prinzip beruhenden Methoden bei Anwendung von 1 *g* einer 1 % Mangan enthaltenden Substanz noch genaue Resultate. Bei höherem Mangangehalt, bis zu 2 %, können 0,5 *g* und bis zu 4 % 0,25 *g* Substanz eingewogen werden. Mit steigendem Mangangehalt nimmt die Zuverlässigkeit der Methode rasch ab, so dass sich bei Spiegeleisen oder Ferromangan mitunter überhaupt kein Mangan ergibt, wenn dieselben wie ein gewöhnlicher Stahl behandelt werden. Die Gegenwart von Aluminium, Kupfer, Nickel und Molybdän ist nicht störend. Die Methode kann daher auch dazu benutzt werden, geringe Mengen von Mangan in metallischem Molybdän zu bestimmen, doch müssen Graphit und Wolfram zuvor durch Filtration aus der Lösung entfernt werden. Ebenso gelingt die Bestimmung des Mangans im Wolframstahl. Metallisches Wolfram und Wolframlegierungen, welche in den gewöhnlichen Säuren und Säuregemischen nur teilweise löslich sind, lassen sich nach Fr. Ibbotson und H. Brearley[1]) in folgender Weise leicht in Lösung bringen. Man übergiesst 1 *g* des Materials in einer Platinschale mit 10 *cc* Flusssäure und einigen Kubikzentimeter Salpetersäure und fügt, sobald die Reaktion nachlässt, 2—3 *cc* Schwefelsäure hinzu. Die Lösung kann alsdann in ein Becherglas übergespült, mit Bleisuperoxyd oxydiert und das gebildete Permanganat titrimetrisch bestimmt werden. Flusssäure beeinträchtigt die Titration nicht. Von Legierungen welche 10 % Mangan enthalten, muss weniger als 0,1 *g* Substanz in Arbeit genommen werden. Die Bestimmung des Mangans kann übrigens auch nach der Chloratmethode erfolgen, wenn die Flusssäure zuvor weggekocht wird; zu berücksichtigen ist allerdings, dass sich hierbei etwas zu niedrige Werte ergeben, weil der Niederschlag nicht der Formel des Hyperoxyds entspricht.

---

[1]) Chem. News 82, 209.

An gleicher Stelle besprechen die Verfasser die Bestimmung des Chroms in Wolframlegierungen.

L. Schneider[1]) hat eine Methode empfohlen, nach welcher das Mangan in stark salpetersaurer Lösung durch Behandlung mit Wismuttetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Übermangansäure übergeführt wird. Die Lösung wird durch Asbest filtriert und die Übermangansäure mit Wasserstoffsuperoxydlösung titriert.

A. Mignot[2]) hat die Zuverlässigkeit dieser Methode seit Jahren erprobt und erhielt mit den gewichtsanalytischen Bestimmungen stets gut übereinstimmende Resultate; sie ist jedoch nicht anwendbar, wenn die Probe mehr wie 1 % Chrom enthält.

E. Jaboulay[3]) hat die Methode von Schneider folgendermafsen abgeändert. 1 *g* Substanz wird in 20 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht bei Siedhitze gelöst; nach erfolgter Lösung werden noch 25 *cc* Salpetersäure hinzugefügt und die jetzt laue Flüssigkeit wird mit einem geringen bleibenden Überschuss von Wismuttetroxyd versetzt. Die durch Asbest filtrierte Lösung wird auf etwa 100 *cc* verdünnt, mit einer abgemessenen Menge einer titrierten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd versetzt, und der Überschuss des letzteren mit Permanganatlösung zurückbestimmt. Wasserstoffsuperoxyd und Permanganatlösung sind unter denselben Versuchsbedingungen, also bei gleichem Säureverhältnis, auf einander einzustellen.

Nach J. Reddrop und H. Ramage[4]) bedarf die Methode von Schneider verschiedener Änderungen, ohne welche sich leicht fehlerhafte Resultate ergeben. Bei der Titration benutzen die Verfasser eine salpetersaure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche sich etwa eine Woche lang unverändert hält. Man stellt dieselbe her, indem man 3,9 *g* vollständig chlorfreies Natriumsuperoxyd in 500 *cc* Wasser löst, mit 220 *cc* 30 prozentiger Salpetersäure versetzt und auf ungefähr 800 *cc* verdünnt. Die Lösung wird alsdann auf eine $^1/_{10}$ Normallösung von Kaliumpermanganat eingestellt. Die Darstellung des Natriumbismutats erfolgt am besten unter Ausschluss von Chlorverbindungen. Man erhitzt 20 Teile Ätznatron in einem eisernen Tiegel bis nahe zur Rotglut und

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 32, 367 (1893).

[2]) Ann. de Chim. anal. appl. 5, 172.

[3]) Revue gén. de Chim. pure et appl. 6, 119. — Chem. Centralblatt 74, I, 896.

[4]) Journal of the chemical Society 67, 268.

trägt in kleinen Mengen nach und nach 10 Teile basisches Wismutnitrat ein, das zuvor im Wassertrockenkasten getrocknet wurde. Hierauf gibt man 2 Teile Natriumsuperoxyd hinzu und giesst die geschmolzene Masse auf eine Eisenplatte aus. Nach dem Erkalten wird die Masse zerstossen, mit Wasser ausgezogen und auf einem Asbestfilter gesammelt. Der ausgewaschene Rückstand wird nun im Wassertrockenkasten getrocknet und durch ein feines Sieb getrieben. 1 *g* dieses Präparats hat dieselbe Oxydationswirkung wie 60 *cc* einer $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung. Um das Oxydationsvermögen desselben festzustellen übergiesst man 0,25 *g* mit 20 *cc* obiger Wasserstoffsuperoxydlösung und titriert nach beendeter Lösung den Überschuss der letzteren mit Permanganatlösung zurück.

Bei Anwendung der Methode löst man von Ferromangan, das mehr als 20 % Mangan enthält, 0,55 *g* in 15 *cc* verdünnter Salpetersäure (310 *cc* reine konzentrierte Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht auf 1 *l* Wasser) in der Wärme, gibt 15 *cc* konzentrierte Salpetersäure hinzu und kocht bis die kohligen Substanzen gelöst sind. Alsdann bringt man auf 250 *cc* und versetzt 50 *cc* dieser Lösung mit 20 *cc* konzentrierter Salpetersäure und 15 *cc* Wasser. Man kühlt auf etwa 16° C. ab, gibt 4 *g* Bismutat hinzu, rührt 3 Minuten um und lässt 2 Minuten absitzen. Hierauf filtriert man mit Hilfe einer Wasserluftpumpe durch ein Asbestfilter in eine Flasche, welche 90 *cc* der salpetersauren Wasserstoffsuperoxydlösung enthält. Der Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft, und der Überschuss des Wasserstoffsuperoxyds sodann mit $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung zurücktitriert. Ein Kubikzentimeter der verbrauchten $^1/_{10}$ Normallösung von Wasserstoffsuperoxyd entspricht 1 % Mangan.

Das Filtrat muss direkt in die Wasserstoffsuperoxydlösung einfliessen und die Filtration möglichst rasch ausgeführt werden, weil sich eine salpetersaure Lösung von Übermangansäure in einigen Minuten bereits merklich zersetzt.

Bei Spiegeleisen löst man 0,55 *g* in 15 *cc* verdünnter Salpetersäure, gibt 10 *cc* konzentrierte Salpetersäure hinzu und bringt auf 50 *cc*; 10 *cc* dieser Lösung versetzt man mit 8 *cc* konzentrierter Salpetersäure, 22 *cc* Wasser und behandelt mit 2 *g* Bismutat. Von Silikospiegel werden 0,55 *g* der fein gepulverten Probe in 20 *cc* 25 prozentiger Schwefelsäure gelöst und ein etwa verbleibender Rückstand wird dadurch in Lösung gebracht,

dass man die klare Lösung dekantiert und nochmals mit 6 *cc* frischer Säure kocht. Wird die Substanz durch Schwefelsäure nicht vollständig gelöst, so gibt man etwas starke Salzsäure hinzu und verdampft mit 1 *cc* konzentrierter Schwefelsäure, bis die Salzsäure vollkommen entfernt ist. Die Lösung wird auf 50 *cc* gebracht, 10 *cc* derselben werden mit 10 *cc* konzentrierter Salpetersäure und 20 *cc* Wasser versetzt, die Oxydation wird mit 2 *g* Bismutat bewirkt und die weitere Bestimmung wie oben ausgeführt.

Von Eisen und Stahl, welche weniger als 5 % Mangan enthalten, werden 1,1 *g* in 30 *cc* verdünnter Salpetersäure gelöst, ein etwaiger kohliger Rückstand wird abfiltriert und die auf 16° C. abgekühlte Lösung nach Zusatz von weiteren 25 *cc* Salpetersäure mit 2 *g* Bismutat oxydiert. Da grössere Mengen von Ferrinitrat zersetzend sowohl auf Übermangansäure als auch auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, muss das Filtrat hierbei in einer leeren Flasche aufgefangen und die Filtration möglichst beschleunigt werden. Zu dem Filtrate gibt man einen geringen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd und titriert wie oben zurück.

H. Ramage[1]) hat durch spätere Versuche die Zuverlässigkeit der vorstehenden Methode bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde die oxydierte Lösung in einem trockenen Kolben aufgefangen, die Übermangansäure durch Wasserstoffsuperoxydlösung eben reduziert, alsdann noch 1,5—3,0 *cc* im Überschuss hinzugefügt und mit Permanganatlösung zurücktitriert.

Dem kleinen Fehler, welcher durch die Einwirkung des Ferrinitrats auf das Wasserstoffsuperoxyd bedingt wird, wirkt ein zweiter Fehler ausgleichend entgegen, indem während und nach der Filtration eine geringe Reduktion der Übermangansäure stattfindet.

F. Ibbotson und H. Brearley[2]) halten es wegen der Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch Ferrinitrat für zweckmäfsiger, die Übermangansäure mit Ferrosulfatlösung zu titrieren. Nach der Vorschrift der Verfasser werden 1,1 *g* des Metalls in 35 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht gelöst. Zu der etwas abgekühlten Lösung gibt man Bismutat in kleinen Mengen hinzu, bis sich eine bleibende Permanganatfärbung zeigt, oder bis sich beim Kochen eine Abscheidung von Manganoxyden bildet. Dieser Zusatz von Bismutat bezweckt die Zer-

---

[1]) Chem. News **84**, 209.

[2]) Chem. News **84**, 247; vergl. auch H. Brearley und F. Ibbotson, The Analysis of Steel-Work Materials S. 34 und 127.

störung der organischen Substanzen und lässt den Endpunkt bei der Titration schärfer hervortreten. Man gibt nun einen geringen Überschuss von schwefliger Säure, Wasserstoffsuperoxyd oder manganfreiem Ferrosulfat hinzu und kühlt ab. Die kalte Lösung versetzt man mit 10 *cc* Wasser und so viel Bismutat, dass eine beträchtliche Menge desselben unzersetzt bleibt. Nach dem Umschütteln filtriert man durch ein Asbestfilter in eine leere Flasche, wäscht mit 3—4 prozentiger Salpetersäure vollständig aus, gibt einen Überschuss von Ferrosulfatlösung hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung zurück.

Bei Spiegeleisen werden 1,1 *g*, bei Ferromanganen 0,275 *g* in 50 *cc* verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wird auf 100 *cc* gebracht und 25 *cc* derselben nach Zusatz von 30 *cc* verdünnter Salpetersäure in vorstehender Weise behandelt. Das ausgewaschene Bismutat hält bei Ferromanganen etwas Mangan zurück, dessen Menge jedoch nur unerheblich ist, wenn die gegebene Vorschrift genau befolgt wird.

Nach diesem abgeänderten Verfahren wird auch vorhandenes Chrom zu Chromsäure oxydiert, wenn das Bismutat zu der heissen Lösung hinzugefügt wird. Die Chromsäure muss dann durch einen genügenden Zusatz von schwefliger Säure reduziert werden, bevor man zur zweiten Oxydation schreitet. Wird die möglichst kalte Lösung hierbei nur kurze Zeit mit dem Bismutat behandelt und rasch filtriert, so beeinträchtigt vorhandenes Chrom die Bestimmungen nicht. Chromstahl, welcher durch Salpetersäure nicht vollständig zersetzt wird, kann durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit Salpetersäure versetzt werden.

Vorhandenes Wolfram stört nicht, bei Gegenwart von grösseren Mengen geht der Niederschlag jedoch leicht durch das Filter. Wird der Aufschluss mit Flusssäure bewirkt, so muss dieselbe durch Abdampfen mit Schwefelsäure entfernt werden. Molybdän, Titan und Vanadin sind ohne Einfluss, sofern die Titration nicht mit Wasserstoffsuperoxyd, sondern mit Ferrosulfat ausgeführt wird. Das Vanadin erschwert allerdings, auch bei Anwendung von Ferrosulfat, die Bestimmungen dadurch, dass das auf Zusatz von überschüssigem Ferrosulfat gebildete Hypovanadat bei der Titration mit Permanganat nur langsam oxydiert wird und den Endpunkt weniger scharf hervortreten lässt.

Um an Bismutat zu sparen, kann man das zu 2 oder 3 Bestimmungen benutzte Filter bei neuen Bestimmungen verwenden, indem man die kalte Lösung auf das mit Bismutat bedeckte Filter bringt und mit

einem Glasstab umrührt. Der Trichter muss hierbei gross genug sein, um die ganze Flüssigkeit aufzunehmen, und die Filtration darf nur so weit beschleunigt werden, dass die Lösung rasch in Tropfen passiert.

H. Ramage[1]) bemerkt gegenüber den Ausführungen von Ibbotson und Brearley, dass die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Ferrinitrat bei seinen Versuchen keinen erheblichen Fehler verursachen konnte, da stets nur mit einem geringen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd gearbeitet wurde. Die Verwendung von Ferrosulfat an Stelle des Wasserstoffsuperoxyds erscheint Ramage nicht ratsam, weil die bei der Oxydation mit Bismutat sich ergebende Lösung von Übermangansäure stets mit Sauerstoff gesättigt ist, der oxydierend auf das Ferrosulfat einwirken muss.

Die folgende Methode wird von J. V. R. Stehman[2]) empfohlen. Man löst 0,2 *g* Eisen oder Stahl in einem 6 zölligen Reagensglase mit 10 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht auf dem Wasserbade und erwärmt bis zum Entweichen der nitrosen Dämpfe. Hierauf filtriert man durch ein kleines Filter in ein Reagensglas (10 : 1 Zoll), wäscht zweimal mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser aus und giesst 15 *cc* Silbernitratlösung (1,33 *g* $AgNO_3$ auf 1 *l*) durch das Filter. Nach Zufügen von 1 *g* Ammoniumpersulfat erhitzt man über freier Flamme und erhält vom Beginn der Oxydation an etwa 10 Minuten lang im Sieden. Man kühlt nun rasch ab, giesst in ein kleines Becherglas, spült mit 30—40 *cc* Wasser nach und titriert nach Zugabe von 5 *cc* einer gesättigten Chlornatriumlösung mit einer Natriumarsenitlösung, die auf eine Kaliumpermanganatlösung eingestellt wird. Das Ammoniumpersulfat ist einen Tag vor seinem Gebrauche mit 10 *cc* Wasser pro Pfund anzufeuchten.[3]) H. E. Walters[4]) macht darauf aufmerksam, dass das Silber nicht als Chlorid gefällt werden muss, wenn die oxydierte Lösung vor der Titration gekühlt wird.

Die nach der Überführung des Mangans in Übermangansäure sich ergebenden Lösungen können auch zur kolorimetrischen Bestimmung des Mangans dienen. Das kolorimetrische Verfahren eignet sich jedoch nur zur Bestimmung kleiner Mangangehalte, die 1 % nicht erheblich

---

1) Chem. News **84**, 269.
2) The Journal of the American chemical Society **24**, 1204.
3) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 655.
4) The Journal of the American chemical Society **25**, 392.

überschreiten. A. Ledebur[1]) schlägt das folgende Verfahren vor. Man löst 0,2 *g* Eisen in einem Messkolben von 100 *cc* in 15—20 *cc* gewöhnlicher Salpetersäure unter Erhitzen, verjagt die nitrosen Dämpfe und füllt die abgekühlte Lösung bis zur Marke auf. 10 *cc* der Lösung werden in einem etwa 75 *cc* fassenden Becherglase mit 2 *cc* Salpetersäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt, mit einem geringen Überschusse (einer kleinen Löffelspitze voll) Bleisuperoxyd versetzt und noch 2 Minuten gekocht. Nachdem sich die Flüssigkeit etwas abgekühlt und geklärt hat, giesst man sie durch ein Asbestfilter und wäscht das überschüssige Bleisuperoxyd durch Dekantieren mit wenig Wasser aus, bis das Filtrat farblos abläuft. Der zur Herstellung des Filters dienende Asbest muss zuvor ausgeglüht, mit Permanganatlösung behandelt und wieder ausgewaschen werden. Filtrat und Waschwasser werden in einem Zylinder, wie solche zur kolorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs nach Eggertz dienen, aufgefangen und gemischt. Als Vergleichsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von 0,072 *g* Kaliumpermanganat in 500 *cc* Wasser, von welcher 1 *cc* 0,05 *mg* Mangan enthält. Die Lösung muss alle drei Wochen frisch bereitet werden und ist im Dunkeln aufzubewahren. Von dieser Lösung bringt man, je nachdem die Färbung der zu prüfenden Lösung lichter oder dunkler erscheint, 1—4 *cc* in einen zweiten Zylinder und verdünnt vorsichtig, bis die Farbentöne in beiden Zylindern gleich sind. Da sich bei gleichen Farbentönen die Manganmengen wie die Raummengen der Flüssigkeiten verhalten, ergibt sich die Berechnung in einfacher Weise.

Man macht wenigstens vier solcher Vergleiche, wobei man immer dasselbe Asbestfilter benutzt, für jeden Versuch jedoch eine neue Vergleichslösung herstellt. Von den sich ergebenden Resultaten ist das Mittel zu nehmen.

F. C. G. Müller[2]) hält es für richtiger, nicht mit einer Kaliumpermanganatlösung als Vergleichsflüssigkeit zu arbeiten, sondern Parallelbestimmungen mit einem Normalstahl auszuführen, dessen Mangangehalt genau bekannt ist.

Die Umwandlung des Mangans in Übermangansäure kann selbstverständlich auch bei der kolorimetrischen Bestimmung durch ein anderes Oxydationsmittel als Bleisuperoxyd bewirkt werden. So schlägt L. Dufty[3])

---

[1]) A. Ledebur. Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien VI. Aufl., S. 95.

[2]) Stahl und Eisen 6, nach eingesandtem Sonderabdruck.

[3]) Chem. News 84, 248.

vor, die mit Wismuttetroxyd, beziehungsweise Natriumbismutat, nach der von Reddrop und Ramage abgeänderten Methode von Schneider oxydierten Lösungen zur kolorimetrischen Bestimmung zu benutzen.

H. Marshall[1]) empfiehlt die Oxydation mit Ammoniumpersulfat unter Zusatz einer geringen Menge eines Silbersalzes. Nach H. E. Walters[2]), welcher diese Methode weiter ausgearbeitet hat, ist 0,02 *g* Silbernitrat die günstigste Menge dieses Salzes. Man löst von dem zu untersuchenden Stahle und einem Stahle von genau bekanntem Mangangehalt je 0,2 *g* in je 10 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht, gibt 15 *cc* einer Silbernitratlösung, welche in 1 *l* 1,33 *g* festes Salz enthält, und dann sofort 1 *g* Ammoniumpersulfat hinzu. Hierauf erhitzt man bis zur beginnenden Oxydation im Wasserbade, kühlt in kaltem Wasser ab und kann nach etwa fünf Minuten die kolorimetrische Vergleichung vornehmen. Enthält der Stahl mehr als 0,75 % Mangan, so nimmt man nur 0,1 *g* Substanz. In gleicher Weise verfährt man bei der Untersuchung von Roheisen und Schlacken; die Lösung der letzteren ist zu filtrieren.

Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass die Reaktion mit feucht gehaltenem Ammoniumpersulfat schärfer und schneller hervortritt als mit trockenem Salz, so dass er dazu überging, das Persulfat in der Flasche mit 10 *cc* Wasser anzufeuchten. Zur Herstellung der Silberlösung löst man besser 33,25 *g* Silbernitrat in 500 *cc* Wasser und verdünnt zum Gebrauche 10 *cc* dieser Lösung auf 500 *cc*.

Die durch Bildung von metaphosphorsaurem Manganoxyd hervorgerufene Färbung, die schon M. Osmond[3]) zur kolorimetrischen Bestimmung des Mangans benutzt hat, bildet auch die Grundlage eines von A. J. Rossi[4]) mitgeteilten Verfahrens. 0,0695 *g* Manganoxyduloxyd werden in Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit 10 *cc* Salpetersäure von 24° Baumé und 100 *cc* einer 10prozentigen Lösung von Natriummetaphosphat übergossen; unter fortwährendem Umrühren werden 15 *g* fein verteiltes Calciumkarbonat zugesetzt. Die Flüssigkeit wird auf 500 *cc* verdünnt, so dass 1 *cc* 0,0001 *g* Mangan entspricht. Mit der filtrierten Flüssigkeit wird eine Reihe möglichst

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 418 (1904).
[2]) Chem. News **84**, 239.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 552 (1886).
[4]) Stahl und Eisen **11**, 927.

gleichmäfsiger, in $^1/_2$ *cc* geteilter Glasröhren beschickt und durch geeignete Verdünnung eine Farbenskala hergestellt, die bei einer Einwage von 0,25 *g* Probesubstanz einen Gehalt von 0,01 bis 2 % Mangan angibt. Von der zu untersuchenden Probe werden alsdann 0,25 *g* in 3 bis 4 *cc* Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft. Hierauf werden einige Kubikzentimeter Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 30 *cc* der Metaphosphatlösung zugefügt und die Lösung unter stetem Umrühren mit 2 *g* Calciumkarbonat versetzt. Sobald bei fortgesetztem Umrühren Chlorgeruch wahrnehmbar wird, verdünnt man auf 50 *cc*, filtriert in ein graduiertes Rohr und vergleicht mit obiger Farbenskala.

Die bei der Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs im Braunstein, beziehungsweise in Manganoxyden, in Frage kommenden Methoden sind von R. Finkener[1]) einer Prüfung unterworfen worden. Es ergab sich, dass nach dem Verfahren von Bunsen, durch Zersetzung mit Salzsäure zu wenig Sauerstoff gefunden wird, während die Bestimmung mit Schwefelsäure und Oxalsäure und mit Ferroammoniumsulfat bei Luftzutritt zu hohe Resultate liefert. Übereinstimmende Resultate werden dagegen erhalten durch Zersetzung des Superoxyds mit Jodkalium und Schwefelsäure, durch Destillation mit Bromkalium und Salzsäure und durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Eisenoxydul bei Luftabschluss.

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche.

Von

K. Spiro.

Zur Bestimmung des Fettes in organischen Substanzen hat J. M. Castets[2]) eine neue Methode darauf begründet, dass bei Wasserbadtemperatur die Fette der Einwirkung von Salpetersäure widerstehen, wenn nur wenig Kaliumpermanganat dabei ist, während die anderen organischen Substanzen der Gewebe rasch, spätestens in 3 Stunden gelöst werden. Hierauf wurde folgendes Verfahren gegründet: In einer grossen Porzellanschale wird die zerkleinerte Gewebemasse mit 5 *cc* 2 prozentiger Kaliumpermanganatlösung und eben so viel Kubikzentimetern Salpetersäure,

---

1) Mitteil. aus den königl. techn. Versuchsanstalten 1889, S. 158.

2) Thèse de Bordeaux.

als Gramme zu lösender Substanz angewandt sind, auf dem Wasserbad erwärmt; wenn sich auf Zusatz von Rohrzucker keine Nitroso-Dämpfe mehr entwickeln, setzt man so lange Natriumnitrit hinzu, bis Lösung der Gewebe eingetreten ist. Der Rückstand wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, schnell erkalten gelassen, durch Glaswolle abfiltriert, das Fett auf der Glaswolle mit heissem Wasser in die Porzellanschale gespritzt, nach dem Erkalten filtriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Durch Lösen in Äther und Verdunsten desselben wird das Fett in wägbarer Form erhalten.

Nachweis des Arsens. Das von französischen Forschern behauptete ubiquitäre Vorkommen von Arsen hat mehreren Physiologen Veranlassung gegeben, die Methoden zum Nachweis dieses Metalls zu verbessern. A. Gautier's[1]) neues Verfahren beruht darauf, dass die neutralisierte Lösung mit reinem Ferrisulfat gekocht wird; das mit dem Eisensalz niedergeschlagene Arsen wird in Schwefelsäure gelöst und die Lösung direkt in den Marsh'schen Apparat gegeben. So konnten noch 0,002 *mg* As_2O_3 aus 2 *l* Wasser gewonnen werden.

G. Bertrand[2]) benutzt zum Arsennachweis die Bertholet'sche kalorimetrische Bombe. Nachdem die in kleine Stücke zerschnittenen und getrockneten Gewebe hineingelegt sind, wird die Zündung durch einen Platindraht bewirkt, in dessen Öse sich absolut reine Schiessbaumwolle befindet. Nach einer oder mehreren Verbrennungen wird der Inhalt der erkalteten Bombe in eine Porzellanschale hinübergespült, die saure Flüssigkeit zur Vertreibung entstandener Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, neuerdings mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt und wieder eingedampft; die Lösung des Rückstandes wird dann im Marsh'schen Apparat weiter behandelt. Da trockene, tierische und pflanzliche Organe in der Bombe vollständig verbrannt werden, kann man so noch 0,0005 *mg* Arsen, das zu einer organischen Substanz zugesetzt ist, quantitativ wiederfinden.

Einen interessanten biologischen Arsennachweis verdanken wir W. Hausmann[3]). Mit der Aktinie Aiphtasia diaphana Rapp leben

[1]) Comptes rendus soc. biol. **55**, 1025.
[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris **29**, 920.
[3]) Hofmeister's Beiträge **5**, 397.

symbiotisch Algenzellen, Zooxanthzellen; werden diese in arsenikhaltiges Meerwasser gebracht, so entwickelt sich ein unangenehm nach Knoblauch riechendes Gas. Man kann so noch 0,005 *mg* in 100 *cc* Meerwasser nachweisen. Auch aus Selen- und Tellur-Verbindungen entwickelt die Aktinie stark riechende Gase.

Untersuchung des Harns. Zur Trennung der Maltose und Glukose benutzt L. Grimbert[1]) die Verschiedenheiten der beiden Zuckerarten bezüglich ihrer Osazone, das Osazon der Maltose ist in warmem Wasser oder in warmem Azeton löslich, das der Glukose aber nicht. Eine gemischte Lösung beider Zuckerarten (20 *cc*) wird mit frisch destilliertem Phenylhydrazin (1 *cc*) und Essigsäure (1 *cc*) 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten das abgeschiedene Osazon abfiltriert, auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und mit Benzol gewaschen. Nun kann man entweder mit verdünntem Azeton das Maltosazon extrahieren, oder das Gemisch mit einer sehr kleinen Menge Wasser 5 Minuten auf dem kochenden Wasserbade erwärmen und dann schnell filtrieren, in beiden Fällen scheidet sich aus dem Filtrat, eventuell nach Verdampfung des Lösungsmittels, das Maltosazon aus.

Zum Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn verfährt A. Jolles[2]) in folgender Weise: 10 *cc* Harn werden mit 2—3 *cc* Chloroform und 1 *cc* 10 prozentiger Chlorbaryumlösung kräftig geschüttelt und dann zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und mit destilliertem Wasser neuerdings zentrifugiert. Der Rückstand wird mit 5 *cc* Alkohol geschüttelt, in einem Reagensglas mit 2—3 Tropfen einer Jodlösung (0,63 *g* Jod und 0,75 *g* Sublimat in je 125 *cc* Alkohol gesondert gelöst, beide vereinigt, dazu 250 *cc* konzentrierte Salzsäure) versetzt, einige Minuten auf 70° erwärmt und filtriert. Die geringsten Spuren zeigen sich durch grünliche bis grünlich-blaue Färbung an.

Zum Nachweis des Indikans erwärmt L. Monfet[3]) 100 *cc* Harn mit 100 *cc* Salzsäure und 100 *cc* Wasser auf 50°, schüttelt mit 40—50 *cc* Chloroform aus, dampft das Extrakt ein und kocht mit 10 prozentiger Salpetersäure. Die entstandene Pikrinsäure wird mit Pottasche alkalisiert und mit einer Kaliumpikratlösung von bekanntem Gehalt kolorimetrisch verglichen. Es entsprechen 140 Teile Indigotin 100 Teilen Phenol.

---

[1]) Comptes rendus soc. biol. **55**, 183.

[2]) Deutsch. Arch. f. klin. Med. **78**, 137.

[3]) Comptes rendus soc. biol. **55**, 1251.

Um bei der Eiweissprobe im Harn einerseits überschüssige Säure, andererseits den Ausfall der Phosphate zu vermeiden, benutzt E. Dufau[1]) Zitratlösung. Der Harn, der nur sauer zu reagieren braucht, wird mit 0,2 *cc* einer konzentrierten Lösung von Zitrat versetzt.

Nur kurz kann erwähnt werden, dass E. C. Behrendt[2]) den Zuckergehalt des Harns in der Art schnell zu bestimmen sucht, dass er das Volumen eines durch den Zucker in einer Nylander'schen Lösung verursachten Niederschlags feststellt.

A. Jolles hat sowohl sein Urometer[3]) als auch sein Azotometer[4]) verbessert. Bei Letzterem ist das Hartgummigefäss, das die Bromlauge aufzunehmen hatte, durch ein mit einer Öffnung versehenes Röhrchen ersetzt, das unten an den Hals eines tubulierten Kolbens angeschmolzen ist, der die zu oxydierende Flüssigkeit aufnimmt. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Arsens. Die Eigenschaft der Salpetersäure und der Arsensäure, durch Erhitzen in einem Strom von gasförmiger Salzsäure vollständig aus ihren Verbindungen vertrieben zu werden und reine Chloride zurückzulassen, hat Hibbs[5]) dazu benutzt, um die Atomgewichte des Stickstoffs und des Arsens zu bestimmen. Bei der Arbeit über das Atomgewicht des Arsens ging Hibbs vom pyroarsensauren Natron aus und fand die Zahl 74,9158.

W. Clarence Ebaugh[6]) hat, indem er andere Arsenverbindungen seinen Untersuchungen zu Grunde legte, eine etwas höhere Zahl gefunden. Zunächst stellte sich der Verfasser vollkommen reine Arsensäure und aus dieser mit frisch bereitetem Ammon arsensaures Ammon her, welches

---

[1]) Les nouv. rem. **20**, 158.

[2]) Deutsche medicin. Wochenschrift 1903, No. 35.

[3]) Centralbl. f. innere Medicin 1904, No. 2.

[4]) Münchener medicin. Wochenschrift 1904, No. 5.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **36** 748.

[6]) The Journal of the American chemical Society **24**, 489; durch Chem. Centralblatt **73**, 331.

in Wasser gelöst und tropfenweise zu nach Stas gereinigtem Silbernitrat gegeben wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und bei 150—170° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Nun wurde das Silberarseniat durch Glühen im Chlorwasserstoffstrom in Chlorsilber übergeführt. 8 auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben als Zahl für das Atomgewicht des Arsens 75,004, wobei nach Ebaugh der wahrscheinliche Fehler ± 0,012 beträgt. Bei 7 von diesen 8 Bestimmungen wurde das Chlorsilber darauf im Wasserstoffstrom zu metallischem Silber reduziert, und hierbei wurde als Mittel die Zahl 74,975 erhalten. Der wahrscheinliche Fehler beträgt ± 0,015. Eine zweite Reihe von Bestimmungen führte Ebaugh aus, indem er vom Bleiarseniat ausging. Er stellte sich dieses in möglichst reinem Zustande her, indem er eine reine Lösung von essigsaurem Blei mit zweibasisch arsensaurem Natron fällte und den erhaltenen Niederschlag nach Abfiltrieren und genügendem Auswaschen bei 150—170° bis zu konstantem Gewicht trocknete. Das so erhaltene arsensaure Blei wurde nun im Chlorwasserstoffstrom in Chlorblei umgewandelt. Als Resultat von 8 so angestellten Versuchen resultierte die Zahl 75,022 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,009. Versuche, das Chlorblei ebenso wie das Chlorsilber zu reinem Metall zu reduzieren, misslangen, da sich diese Verbindung schon bei ziemlich niedriger Temperatur verflüchtigt.

Dagegen führte Ebaugh das arsensaure Blei auch in Bleibromid über, indem er einen aus Anthrazen und Brom hergestellten und mit Luft gemischten Strom von Bromwasserstoffsäure darüber leitete. Das Mittel dreier durch Wägung des Bleibromids ausgeführten Bestimmungen war gleich 75,008 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,021.

Als Mittel aller Bestimmungen ergab sich (bezogen auf Sauerstoff = 16) die Zahl 75,008 bei einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,021.

Die bei Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden Reaktionen.

Von

Dr. F. H. van Leent.[1])

Bei der Diskussion über eine Untersuchung, betreffend die Halogenaddition der ungesättigten Verbindungen der Fette, bemerkte vor kurzem Lewkowitsch, dass er jedem Chemiker gratuliere, der sich nicht an der Vermehrung der Literatur über die Jodzahl beteilige. Er musste aber dabei zugleich gestehen, dass er selber keinen Anspruch auf diesen Glückwunsch machen könne, weil auch er darüber arbeite; ich meine daher es mir erlauben zu dürfen, ebenfalls einen Beitrag zur Kenntnis der Jodzahlen zu liefern.

Die erste brauchbare Methode, um zu bestimmen, wieviel Halogen von den Fetten aufgenommen wird, verdanken wir von Hübl. Das Jod für sich wird nur langsam und unvollständig von den Fetten aufgenommen; dagegen nahm von Hübl wahr, dass die Halogenabsorption sehr leicht vor sich geht, wenn man der alkoholischen Jodlösung Quecksilberchlorid zusetzt. von Hübl fand bei seinen Untersuchungen, dass von Fetten Jod und Chlor aufgenommen worden waren, und zwar je ein Atom. Es sind nur die Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren, welche das Halogen aufnehmen, die der gesättigten bleiben unverändert. Die Ausführung der Bestimmung geschieht kurz wie folgt: Eine abgewogene Quantität des Fettes wird in Chloroform gelöst, und diese Lösung mit einer abgemessenen Quantität einer alkoholischen Lösung von Jod und Quecksilberchlorid versetzt. Nach einigem Stehen verdünnt man mit Wasser und setzt Jodkaliumlösung zu, sodann wird das freie überschüssige Jod mit $^{n}/_{10}$-Natriumthiosulfat titriert. In derselben Weise,

[1]) Übersetzt aus dem „Chemisch Weekblad“ 1904, S. 773, 782.

aber ohne Fett, führt man einen blinden Versuch aus, wodurch man den Titer der Jodlösung kennen lernt. Das absorbierte Halogen, berechnet als Jod und ausgedrückt in Prozenten des untersuchten Fettes, nennt man die Jodzahl.

Der wirksame Bestandteil der von Hübl'schen Lösung ist das Jodmonochlorid, wie vor allem aus den Untersuchungen Ephraim's hervorgeht[1]). Es entsteht aus dem Quecksilberchlorid und dem Jod nach der Gleichung:

$$HgCl_2 + 2J_2 \rightleftarrows HgJ_2 + 2JCl,$$

welche eine Gleichgewichtsreaktion vorstellt. In dem Maſse, wie das Jodmonochlorid zersetzt wird, werden sich neue Quantitäten Jod und Quecksilberchlorid in diesem Sinne umsetzen. Wijs erhielt dann auch ganz identische Lösungen aus Quecksilberchlorid und Jod wie aus Quecksilberjodid und Jodmonochlorid, beide in Alkohol. Mittels einer alkoholischen Lösung von Jodmonochlorid in Alkohol konnte Ephraim dieselben Jodzahlen erhalten, wie mit der ursprünglichen von von Hübl angegebenen.

Rückgang des Titers.

Der Titer einer frisch bereiteten von Hübl'schen Lösung verringert sich im Anfange so rasch, dass erst übereinstimmende Zahlen zu erhalten sind mit einer Flüssigkeit, welche wenigstens 16 Stunden alt ist. Danach vermindert sich der Gehalt an freiem Halogen noch immer, so dass eine alte Lösung nur noch wenig davon enthält. Auch die Lösung nach Ephraim ist eben so unbeständig. In dem Maſse, als das Halogen abnimmt, vermehrt sich die Quantität der freien Säure in der Flüssigkeit, zugleich ist Aldehyd und in sehr alten Lösungen Essigsäure nachzuweisen. Der Titerrückgang muss somit einer Oxydation des Alkohols zugeschrieben werden. Nach Wijs[2]) wird diese veranlasst durch die unterjodige Säure, welche aus dem Jodmonochlorid und dem in dem Alkohol anwesenden Wasser entsteht nach der Gleichung:

$$JCl + H_2O \rightleftarrows HJO + HCl \quad . \; . \; . \; . \; . \quad I.,$$

welche auch eine Gleichgewichtsreaktion vorstellt. Bei der Oxydation des Alkohols tritt die folgende Reaktion ein:

$$C_2H_5OH + 2HJO = 2J + 2H_2O + C_2H_4O \quad . \; . \; . \quad II.$$

Durch einen Versuch mit unterjodiger Säure und Alkohol bestätigte Wijs seine Annahme. Für jedes Molekül unterjodige Säure kommt

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 254.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 291 ff.

also ein Molekül Salzsäure in die Flüssigkeit. Aus Jod und Quecksilberchlorid bildet sich dann wieder Jodmonochlorid und Quecksilberjodid aber in geringerem Mafse, weil die jetzt vorhandene Salzsäure der Bildung von unterjodiger Säure entgegenwirkt, demgemäfs ein grösserer Teil des Jodmonochlorids intakt bleibt, was aber auch in der Anwesenheit des Quecksilberjodids seinen Grund hat. Je nachdem also mehr Salzsäure zugegen ist, wird die Konzentration der unterjodigen Säure geringer sein und damit die Oxydation des Alkohols langsamer vor sich gehen. Ältere Lösungen werden also immer stabiler, die Umsetzung wird aber fortschreiten, und zwar so lange bis alles Jod zu Quecksilberjodid umgewandelt worden ist. In der von Hübl'schen Lösung ist hierzu völlig genügend Quecksilberchlorid anwesend.

Obwohl alte Lösungen sehr stabil sind, so sind sie doch praktisch nicht verwendbar, weil der Gehalt an freiem Halogen zu klein geworden ist und man nicht mehr den erforderlichen Überschuss zusetzen kann. Wird die Lösung nicht mit dem gewöhnlichen 96-prozentigen Alkohol bereitet sondern mit absolutem, dann bleibt durch die fast völlige Abwesenheit von Wasser der Titer weit konstanter. Waller[1]) schrieb den Rückgang des Titers der Oxydation des Alkohols durch Sauerstoff zu, entstanden durch Einwirkung von naszierendem Chlor auf das Wasser. wobei dann Salzsäure entsteht. Er versuchte darum, das Wasser zu binden und somit unschädlich zu machen durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der von Hübl'schen Lösung, welche er zugleich doppelt so stark bereitete. Die Flüssigkeit nach Waller ist denn auch viel konstanter; bei der Bereitung nimmt man zugleich ein auffallendes Hellerwerden der Farbe wahr, wenn die Salzsäure zugesetzt wird. Aus dem oben Gesagten geht aber deutlich hervor, dass die grössere Beständigkeit nicht der Bindung von Wasser zugeschrieben werden muss, aber wohl der Verhinderung der Oxydation, weil der Bildung von unterjodiger Säure entgegengewirkt wird. Die hellere Farbe der Lösung wird dadurch verursacht, dass die Chlorionen der Salzsäure die Spaltung in Ionen des Jodmonochlorids und Quecksilberchlorids fast ganz aufheben, so dass das Gleichgewicht in der Flüssigkeit stark nach der Bildung des braungelb gefärbten Jodmonochlorids verschoben wird. Die Reaktion zwischen dem Quecksilberchlorid und dem Jod ist keine Ionenreaktion, weil sonst jedes stark dissoziierte Metallchlorid diese Wirkung zeigen müsste. Bekanntlich ist dies aber nicht der Fall.

[1]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 1786 und 1831.

Das Reagens von Wijs, bestehend aus einer Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig, ist nahezu vollkommen stabil, wenn der Eisessig frei von oxydierbaren Substanzen ist, daraufhin muss man auch den Eisessig durch Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure untersuchen. Durch Reduktion darf dann keine grüne Farbe auftreten. Das Reagens von Wijs hat eine braungelbe Farbe, welche durch Zusatz von ein wenig starker Salzsäure in gelb übergeht, offenbar durch das Verschwinden der anwesenden Jodionen. Durch Zusatz von etwas Wasser wird die Flüssigkeit braun, versetzt man mit viel Wasser, dann setzen sich aus der Lösung ziemlich bald Jodkristalle ab, entstanden durch die vollständige Zersetzung des Jodmonochlorids:

$$5\,JCl + 3\,H_2O = HJO_3 + 5\,HCl + 2\,J_2 \quad \ldots \quad III.$$

Reaktion mit den ungesättigten Verbindungen.

Wie schon gesagt, sind nach Wijs die hauptsächlichsten Reaktionen, welche in der von Hübl'schen Lösung stattfinden, folgende:

$$HgCl_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,JCl$$
$$\text{und } JCl + H_2O = HJO + HCl.$$

Bei der Bestimmung des Titers und bei der Titration des übriggebliebenen Halogens treten also durch die Einwirkung des Jodkaliums folgende Reaktionen ein.

$$JCl + KJ = KCl + J_2 \quad \ldots\ldots \quad IV.$$
$$\text{und } HJO + HCl + KJ = KCl + H_2O + J_2 \quad \ldots \quad V.$$

Der Überschuss an Jodkalium hält das Quecksilberjodid, welches sonst von dem Wasser abgeschieden würde, in Lösung.

Die Menge Halogen, welche gebunden ist durch Addition an das Fett, oder die äquivalente Quantität Sauerstoff, welche dadurch unwirksam geworden ist, dass ein Teil der unterjodigen Säure oxydierend auf den Alkohol eingewirkt hat, findet man nicht zurück, aber statt dessen eine äquivalente Quantität Salzsäure. (Gleichungen I und II). Diese Menge Säure kann jodometrisch bestimmt werden, indem man nach der Titerstellung Kaliumjodat zusetzt und das abgeschiedene Jod titriert.

$$6\,HCl + 5\,KJ + KJO_3 = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,J_2 \quad \ldots \quad VI.$$

Über das, was geschieht, wenn ungesättigte Verbindungen zugegen sind, herrschen keine übereinstimmenden Ansichten.

Die von Hübl'sche Lösung enthält als Substanzen, welche addiert werden können: Jod, Jodmonochlorid und unterjodige Säure. Wahrscheinlich ist es also, dass sie sich alle daran beteiligen können, aber eine oder zwei werden wohl bevorzugt werden. Viele haben an einfache Jodaddition gedacht, aber aus Untersuchungen von von Hübl und Ephraim ging hervor, dass jod- und chlorhaltige Verbindungen entstehen, so dass man an eine Addition von Jodmonochlorid denken könnte, welche Auffassung anfangs auch von Wijs geteilt wurde. Schweitzer und Lungwitz nahmen wahr, dass die titrierte Flüssigkeit nach der Jodzahlbestimmung mehr freie Säure enthielt als vorher. Sie hielten diese Säure für Jodwasserstoffsäure und meinten, dieselbe entstände durch Substitution von Jod für Wasserstoff in den Fetten. Diese Säurezunahme wird jodometrisch bestimmt, und das Doppelte der hierdurch gefundenen Menge Jod von der bestimmten Gesamtjodzahl in Abzug gebracht.

Diese Zahl bezeichneten sie als »genaue Jodzahl« und meinten, hierin nur das durch Addition aufgenommene Jod zu sehen.

Wie aber weiter gezeigt werden soll, findet keine Substitution statt, und kann Jodwasserstoff ebensowenig in der Lösung vorhanden sein, weil sich derselbe sofort nach seinem Entstehen umsetzten müsste, nach den Gleichungen [1]:

$$HJ + JCl = J_2 + HCl$$

$$\text{und } HJ + HJO = J_2 + H_2O.$$

Als freie Säure ist also nur Salzsäure möglich.

Die Lösung nach Waller wirkt in vielen Fällen langsamer und namentlich bei Leinöl weniger vollständig als die von Hübl'sche. Die grössere Konzentration an Jodmonochlorid würde das Gegenteil erwarten lassen, vorausgesetzt, dass dieses direkt addiert wird. Diese Überlegung führte Wijs [2]) zu der Annahme, dass nicht Jodmonochlorid aufgenommen wird, wohl aber die unterjodige Säure, und dass das gebildete Produkt sich augenblicklich mit der frei gewordenen Salzsäure umsetzt zu einem Chlorjodadditionsprodukt und Wasser.

Für Ölsäure zum Beispiel:

$$C_{18}H_{34}O_2 + HJO = C_{18}H_{34}O_2JOH$$

$$C_{18}H_{34}O_2JOH + HCl = C_{18}H_{34}O_2JCl + H_2O,$$

---

[1]) Wijs, Chem. Rev. Fett- und Harzind. 1898, S. 137.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 294.

was also daselbe ist, wie wenn Jodmonochlorid addiert wäre. Die langsamere Wirkung der Waller'schen Lösung würde also im Einklang sein mit der geringeren Konzentration der unterjodigen Säure.

Aus einem Teil des gebildeten Chlorjodadditionsproduktes würde sich dann bald Salzsäure abspalten unter Wiederherstellung der doppelten Bindung, woraus dann die Zunahme an Salzsäure während der Einwirkung erklärt wäre. Um diese Auffassung zu bestätigen, bereitete Wijs sich eine Lösung von unterjodiger Säure, indem er eine alkoholische Jodlösung mit Quecksilberoxyd schüttelte, und erhielt mit dieser Flüssigkeit tatsächlich eine rapide Einwirkung und stimmende Jodzahlen, woraus hervorgeht, dass die unterjodige Säure leicht addiert wird. Die Lösung von unterjodiger Säure ist sehr wenig beständig, der Alkohol wird zu Aldehyd oxydiert, und es wird Jod frei, dieselbe ist also keine geeignete Titerflüssigkeit.

Gegen diese Auffassungen sind nun meines Erachtens verschiedene Einwände zu machen. Ingle[1]) bemerkt, dass die Umsetzung von Salzsäure und dem Additionsprodukt mit unterjodiger Säure keine vollständige sein kann, weil auch hier ein Gleichgewichtszustand entstehen wird, analog demjenigen, der bei der Bildung eines Esters aus einem Alkohol und einer Säure entsteht. Es ist ohnehin Wijs selber nicht gelungen, das Additionsprodukt, welches er bei den erwähnten Versuchen mit unterjodiger Säure erhielt, durch Salzsäure in eine Chlorjodverbindung überzuführen[2]). Der Versuch mit unterjodiger Säure beweist also nur, dass dieser Körper leicht addiert wird. Auch konnte nicht mit Sicherheit ein Abspalten von Salzsäure unter Wiederherstellung der doppelten Bindung konstatiert werden.

Dass Jodmonochlorid leicht addiert werden kann, geht aus den Versuchen von Marshall[3]) hervor, welcher mit einer Lösung von diesem Reagens in vollkommen trockenem Tetra-Chlorkohlenstoffe arbeitete und dabei eben so schnell dieselben Jodzahlen erhielt wie mit Essigsäure von 99 % (Lösung nach Wijs).

Es wird keine Spur von Säure gebildet, was beweist, dass keine Abspaltung und auch keine Substitution stattfindet.

---

[1]) Journ. of the Soc of chem. industry 1902, S. 587.

[2]) Zeitschrift f. angew Chemie 1898, l. c.

[3]) Journ of the Soc. of chem. industry 1900, S. 213.

Auch eine Untersuchung von Henriques und Künne[1]) führt zu dieser Ansicht. Dieselben isolierten aus dem Mkanifett ein Oleodistearin und erhielten hieraus nach Ausführung der Jodzahlbestimmung, durch Mischen der Chloroformlösung mit Alkohol ein kristallisiertes Chlorjodadditionsprodukt, welches sich wieder Erwarten als sehr beständig erwies und gut aus Alkohol und Äther umkristallisiert werden konnte, ohne dass sich jemals Säure abspaltete.

Die Analyse zeigte, dass sich wirklich ein solches Produkt vorfand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{57} H_{108} O_6 JCl$
Cl	3,50 %	3,38 %
J	12,40 %	12,08 %.

Dieses alles führt zu der Auffassung, dass sowohl in der von Hübl'schen Lösung wie in derjenigen von Wijs die Hauptreaktion in einer direkten Addition von Jodmonochlorid besteht, daneben aber bei der Ersteren zugleich in der Bindung einer erheblichen Menge unterjodiger Säure. Die Salzsäure, welche bei dieser Letzteren frei wird, findet man dann später zurück. Es bilden sich also zwei Additionsprodukte, welche eine solche Zusammensetzung haben, dass es für die Jodtitration dasselbe ist, als ob allein Halogen addiert wäre.

Welche Addition vorzugsweise stattfindet, ist abhängig von der Natur der ungesättigten Verbindungen. Bei den Fetten ist es offenbar die Addition von Jodmonochlorid, welche im höchsten Maſse stattfindet, weil der in Form von frei gewordener Säure anwesende Prozentsatz an Halogen etwa 10--12 % von dem absorbierten Totalhalogen beträgt; bei Allylalkohol war dieser 22,3 %, bei Cholesterin 50,8 %[2]). Diese letzteren Körper hatten also viel mehr unterjodige Säure gebunden als die Fette.

Die weniger gute Wirkung der Waller'schen Lösung kann dadurch erklärt werden, dass das Jodmonochlorid nicht als solches zugegen ist, vielmehr als eine Verbindung mit Salzsäure JCl, HCl, welche seiner Zeit von Schützenberger dargestellt worden ist. Muss eine solche Verbindung erst zersetzt werden, so erklärt dieses die langsamere Addition[3]). Ausserdem ist die geringere Konzentration der unterjodigen Säure wo-

[1]) Chem. Rev. Fett- und Harzind. 1899, S. 45.

[2]) Wijs, diese Zeitschr. 37, 277.

[3]) Ingle, l. c. S. 589 und 593.

möglich auch eine Ursache der langsameren und unvollständigeren Wirkung.

Die freie Salzsäure.

Wie schon aus dem Vorigen hervorgeht, hat man zu unterscheiden zwischen der freien Salzsäure, restierend aus dem Jodmonochlorid durch die Oxydation des Alkohols, und der, welche übrig bleibt nach der Bindung der unterjodigen Säure an ungesättigte Verbindungen. Diese letztere wird bestimmt, indem man die Salzsäure, die nach der Titerstellung gefunden ist, in Abzug bringt von der Menge, die nach der Bestimmung der Jodzahl gefunden wurde. Da man sie jodometrisch bestimmt, wird sie ausgedrückt in Kubikzentimetern $^{n}/_{10}$-Thiosulfat oder berechnet als Jod.

Wijs fand, dass je saurer die von Hübl'sche Lösung ist, desto weniger Salzsäure bei der Addition gebildet wird, was im Einklang steht mit der geringeren hydrolytischen Zersetzung des Jodmonochlorids. Auch ist bei gleichen Mengen Öl und in gleichen Zeiträumen die Addition um so weniger vollständig, je mehr Salzsäure die Lösung enthält.

Dieses wäre zu erklären aus der Menge Salzsäure, welche mit dem Jodmonochlorid als J Cl, H Cl vorkommt. Hieraus erklärt es sich, warum die so saure Waller'sche Lösung weniger genaue Resultate gibt.

Die gefundene zweite Menge Salzsäure ist bei dem Gebrauche dieses Reagens dann auch gering, nach der Annahme Wijs, weil die viele Salzsäure die Abspaltung aus dem Additionsprodukt verhindert. Eine andere Erklärung geht aus der folgenden Betrachtung hervor: In dem Maſse, als die Menge Salzsäure grösser ist, wird die Bildung von unterjodiger Säure verringert, nach dem Gesetze der Massenwirkung. Wird nun die Salzsäure vermehrt, dann wird auch die Zersetzung des Jodmonochlorids herabgesetzt, und es kann viel weniger Salzsäure frei werden, infolge der geringeren Addition von unterjodiger Säure.

Die Salzsäure, die bei der Oxydation des Alkohols entstand, ist ein Maſs für das titrierbare Halogen, welches verschwunden ist. Es ist klar, dass man mittels dieser Säure die nämliche Menge Jod aus Kaliumjodid und -jodat regenerieren kann, und dass also die Summe des übrig gebliebenen Halogens mit dieser letzten Menge dem Anfangstiter der Flüssigkeit entspricht. In der nämlichen Weise ist die zweite Menge

Salzsäure ein Mafs für die addierte unterjodige Säure, da für jedes Molekül unterjodige Säure, welches verschwindet, ein Molekül Salzsäure frei wird und dieses die halbe Quantität Jod regenerieren kann, die gleichwertig ist mit der unterjodigen Säure (siehe Gleichungen V und VI).

In einer von Hübl'schen Lösung, bereitet mit Alkohol von 90 %, wird mehr Säure gebildet, als in einer, bereitet mit Alkohol von 95 %. Wijs erklärt dieses durch die grössere Aufnahmefähigkeit des verdünnteren Alkohols für Salzsäure.[1] Es soll aber bemerkt werden, dass hier mehr unterjodige Säure zur Verfügung steht, dass also die Bildung einer grösseren Menge Salzsäure durch eine grössere Addition von unterjodiger Säure besser erklärt werden kann. Mit Chloroform verdünnte von Hübl'sche Lösungen ergaben weniger Säure, je nachdem die Verdünnung grösser war; die Konzentration der unterjodigen Säure war aber dann auch jedesmal geringer. Versuche die Säureabspaltung von der Addition getrennt zu halten, gelangen nicht[2], weil aus den Additionsprodukten, die in sehr saurer Lösung entstanden waren, die also noch am meisten Chlor und Jod enthalten mussten, wenig oder gar keine Säure frei wurde, so dass dieses die Warscheinlichkeit einer Säureabspaltung auch schon geringer macht.

Aus diesem Allem kann auch die Folgerung gezogen werden, dass in der Lösung von Wijs das Jodmonochlorid nur zu einem geringen Teil in Salzsäure und unterjodige Säure zersetzt wird. In dem Alkohol der von Hübl'schen Lösung kommt etwa 5 % Wasser vor, und aus der Tatsache, dass die Bildung von unterjodiger Säure auf einer Gleichgewichtsreaktion beruht, geht hervor, dass sich Salzsäure bildet in dem Mafse, als unterjodige Säure addiert wird, mit anderen Worten, das Gleichgewicht wird gestört durch Verschwinden dieser Verbindung. Aus dem Verhalten der Fette und des Cholesterins folgt, dass dieses mit verschiedener Geschwindigkeit der Fall sein kann. Der Eisessig, welcher bei der Bereitung der Flüssigkeit von Wijs verwendet wird, enthält nur 1 % Wasser. Die unterjodige Säure muss hier also fortwährend eine viel geringere Konzentration haben, also wird bei diesem Reagens die Reaktion fast ausschliesslich in Addition von Jodmonochlorid bestehen, welches bei der Lösung von Marshall vollkommen der Fall war. Weil das Jodmonochlorid in diesen Flüssigkeiten nicht an Salzsäure ge-

[1]) Diese Zeitschrift 1898, S. 282.
[2]) Ibid.

bunden ist, wirken sie fast augenblicklich und geben Additionsprodukte, die, soweit sie bei einheitlichen Verbindungen wahrgenommen sind, mit den berechneten Mengen übereinstimmen.

Rekapitulierend komme ich nun zu den folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die wirksamen Bestandteile der Lösungen von von Hübl, Ephraim und Wijs sind Jodmonochlorid und unterjodige Säure; beide werden addiert, was vom jodometrischen Gesichtspunkte aus dasselbe ist. (Gleichungen IV und V.)

2. Diese Additionsprodukte unterliegen keiner Veränderung durch Abspaltung oder Einwirkung von Salzsäure.

3. Die Salzsäure, die bei der Jodzahlbestimmung frei wird, findet ihren Ursprung in der hydrolytischen Spaltung des Jodmonochlorids und in der Addition von unterjodiger Säure.

4. Substitution von Wasserstoff durch Halogen findet nicht statt.

5. Die Jodzahl ist ein Mafs für die ungesättigten Verbindungen in den Fetten.

6. Für Jodzahlbestimmungen verdient die Lösung von Wijs, Jodmonochlorid in Essigsäure von 99 $^0/_0$, den Vorzug.

Watergraafsmeer, im August 1904.

Über eine neue Reaktion auf Milchzucker (und Maltose).

Von

Alfred Wöhlk.

Während man in Phlorogluzin-Salzsäure (Tollens-Ihl's Reagens), in Orzin-Salzsäure (Tollens-Bial's Reagens) und in α-Naphtol + Schwefelsäure (Mohlisch's Reagens) überaus feine Reagenzien sowohl auf Pentosen als auf Hexosen hat, fehlt es meistens noch an Spezialreagenzien auf die einzelnen Kohlehydrate. Ganz gewiss haben wir in der Cupriazetatlösung (Barfoed's Reagens) ein Reagens auf Dextrose, in der Resorzin-Salzsäure (Seliwanoff's Reagens) ein Reagens auf Fruktose und in der Kristallform und in dem Schmelzpunkt Kennzeichen für die Osazone u. a. Fehling'sche Lösung aber und Almén-Nylander's Lösung (alkalische Wismuttartratlösung) sind gemeinschaftliche Reagenzien auf Monosaccharide und einige höhere Saccharide.

Für Galaktose und solche Kohlehydrate, die, wie zum Beispiel Milchzucker, durch Hydrolyse Galaktose geben, benutzte man bisher als Identitätsreaktion die Schleimsäurebildung durch Oxydation. Da die Ausführung dieser letzten Reaktion einige Schwierigkeiten darbietet, und da eine leicht ausführbare Identitätsreaktion besonders auch in Unterrichtslaboratorien von grosser Bedeutung ist, stellte ich mir die Aufgabe, ein Spezial-Reagens auf Milchzucker, beziehungsweise Galaktose, herauszufinden. Es hätte vielleicht auch zum Resultat geführt, wenn ich meiner ersten Eingebung gefolgt und das Verhalten verschiedener phenolartiger Körper gegenüber Galaktose geprüft hätte, denn die oben genannten, α-Naphtol ($C_{10}H_7OH$), Phlorogluzin [$C_6H_3(OH)_3$], Resorzin [$C_6H_4(OH)_2$], Orzin [$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$], sind ja alle Phenole.

Beim Durchsehen von Barfoed's Lehrbuch »Qualitative Analyse der organischen Verbindungen« kam ich indessen auf die Idee, das Verhalten verschiedener alkalisch reagierender Körper und besonders das der löslichen Basen gegenüber Milchzucker zu prüfen.

Barfoed gibt an, dass Milchzucker sich in dieser Beziehung im Wesentlichen wie Traubenzucker verhält, und zwar:

1. Dass er, mit Natronlauge erhitzt, unter Entwickelung von Karamelgeruch, gelb, gelbbraun oder dunkelbraun wird.

2. Dass die kohlensauren Alkalien eine ähnliche aber schwächere Wirkung wie die freien Alkalien ausüben.

3. Dass Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge von Traubenzucker aufgenommen werden kann, ohne dass dieser zersetzt (das heisst gefärbt!) wird. Dagegen spricht er nichts von dem Verhalten des Ammoniaks unter ähnlichen Umständen. — Nach mehreren vergeblichen Versuchen verschiedener Art, die nicht zum Ziele führten, prüfte ich deshalb das Verhalten des Traubenzuckers Ammoniak gegenüber.

Ich löste zirka $^1/_2$ *g* Milchzucker in etwa 15 *cc* 10-prozentigem Ammoniak auf und erhitzte sofort bis zum Sieden. Es trat keine Farbenänderung ein, und ich hätte beinahe auch das Weiterverfolgen dieses Versuchs aufgegeben, besonders da ein gleichzeitiger Versuch mit gewöhnlichem Traubenzucker (roh und etwas gelblich) keine besondere Farbenänderung gab. Nach Verlauf einer halben Stunde beobachtete ich die Reagensgläser, und es zeigte sich dann, dass die eine Flüssigkeit von einer prachtvollen, lebhaft roten Farbe war. Beim Wiederholen des Versuches ergab es sich bald, dass der Milchzucker die rote Farbe veranlasst hatte. Man erkennt noch deutlich die rote Farbe, die beim

Erhitzen von 1 *cg* Milchzucker in 5—8 *cc* 10-prozentigem Ammoniak auftritt, und wir haben also in diesem Verhalten eine gute und ziemlich empfindliche Reaktion auf Milchzucker.

Die Ausführung der Reaktion ist folgende:

0,7—0,5 *g* Milchzucker werden in einem schmalen Reagensglas in 10 *cc* 10-prozentigem Ammoniak gelöst. Dieses wird danach in ein Dampfbad oder in ein Wasserbad gestellt, das eben zu kochen aufgehört hat, so dass das Ammoniak verdampft, ohne dass die Flüssigkeit zum Kochen kommt und aus dem Glase geschleudert wird. Nach dem Verlauf von 15—20 Minuten tritt dann eine eigentümliche, rote (krapprote) Farbe hervor, die sehr der Farbe ähnlich ist, die sich zeigt, wenn eine schwache Rohrzuckerlösung einige Minuten mit Resorzin-Salzsäure gekocht wird.

Es schien mir sehr sonderbar, dass eine solche Beobachtung nicht früher gemacht und als Milchzuckerreaktion verwendet worden sein sollte. In verschiedenen Handbüchern der organischen Chemie fand ich nur die Angabe von Thénard[1]), dass Milchzucker beim Erhitzen in geschlossenen Röhren mit Ammoniak braune, amorphe, stickstoffhaltige Produkte gab.

1894 und in den nächst folgenden Jahren hat Lobry de Bruyn[2]) eine Reihe von Untersuchungen über die Einwirkung von löslichen Basen und auch anderen Substanzen auf Kohlehydrate angestellt. Durch die Referate über diese Arbeiten wurde ich auf eine Abhandlung von van Leent aufmerksam: »Einige Untersuchungen über Milchzucker, Galaktose und ihre Ammoniakverbindungen« (1894 Haag). Hierin werden einige Ammoniakderivate erwähnt, die durch Lösen der Zuckerarten in methylalkoholischem Ammoniak entstehen. Diese Verbindungen sind offenbar im reinen Zustande farblos. Es geht aber aus dieser Arbeit hervor, dass van Leent die rote Farbe einmal beobachtet hat, indem er nämlich Seite 20 in Bezug auf die Lösung von Milchzucker in konzentriertem wässerigem Ammoniak unter anderem bemerkt: »Die Lösung färbt sich aber bald rot und allmählich braun«. Dieser Beob-

---

1) Comptes rendus **52**. 444.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1895, S. 3081 und 3088 (Rec. des traveaux chim. des Pays-Bas 14, 15, 16, 18); vergl. diese Zeitschrift **40**, 46.

achtung hat er aber offenbar keinen Wert beigelegt, und in Betreff der Maltose macht er überhaupt keine entsprechende Bemerkung.

Um die Bildung dieses roten Farbstoffes als Milchzuckerreaktion anwenden zu können, war es indessen nötig, zu untersuchen:

1. Ob nicht zufällige Verunreinigungen im Milchzucker oder im Ammoniak die rote Farbe verursachen.
2. Ob andere lösliche Kohlehydrate dieselben oder ähnliche Farbenreaktionen geben.
3. Ob diese Farbenveränderung eventuell als allgemeine Reaktion auf Milchzucker angewandt werden kann, auch wenn dieser in Mischungen vorliegt, oder nur als Identitätsreaktion auf isolierten Milchzucker.

Zur Beantwortung der ersten Frage habe ich Milchzucker angewandt, der dreimal aus 90-prozentigem Alkohol umkristallisiert war, und habe stets eine gleich starke Reaktion bekommen. Die Ursache der roten Farbe kann auch nicht der Gehalt an Teersubstanzen (Pyridinbasen) im Ammoniak sein; denn kocht man eine Milchzuckerlösung unter Zusatz von Roh- oder Rein-Pyridin, so tritt keine Farbenveränderung ein. Ausserdem destillierte ich aus umkristallisiertem Zink-Ammonium-Sulfat ein reines Ammoniak, das mit Milchzucker genau wie gewöhnliches Ammoniak reagierte. Dass die Flüssigkeit deshalb den Hydroxylionen des schwach dissoziierten Ammoniumhydroxyds seine Farbe verdankt, scheint mir daraus hervorzugehen, dass auch die stark dissoziierten Basen, wie Natron, Baryt etc. ähnliche Farbenerscheinungen hervorrufen; aber solchen starken Basen gegenüber verhalten sich die Monosaccharide ja ähnlich, doch so, dass die Zersetzung (Destruktion) in allen Fällen weit schneller mit starken Basen vor sich geht, weshalb auch die rote oder rotbraune Farbe bald in eine dunkelbraune übergeht.

Übereinstimmend mit diesem Verhalten des Milchzuckers Ammoniak gegenüber wird auch Milch schön rot beim Erhitzen mit dem gleichen Volum 20-prozentigen Ammoniaks, so dass es beinahe aussieht, als wenn die Milch mit einigen Tropfen frischen Bluts gemischt wäre.

Ausgehend von einem Gehalt an 3,5—4 % Milchzucker in der Milch erhitzte ich 12 *cc* Milch mit 12 *cc* 20-prozentigem Ammoniak

auf dem Wasserbade zum Sieden und setzte ab und zu einige Tropfen Ammoniak hinzu. Es zeigte sich dann eine schön rote Farbe, die anscheinend fast unverändert einen Tag anhält. Ich weiss nicht, ob man in der Praxis zur kolorimetrischen Bestimmung des Milchzuckers in der Milch noch eine von Gscheidlen[1]) angegebene Methode anwendet.

Die Methode beruht auf dem Kochen der Milch mit Natronlauge und dem Vergleich der dadurch auftretenden Farbe mit der Farbe, die sich durch Kochen einer bekannten Lösung von reinem Milchzucker mit Natron ergibt. Man könnte nun vielleicht Ammoniak statt Natron anwenden, weil, wie oben bemerkt, die Farbe sich längere Zeit hält.

Zur Beantwortung der zweiten Frage: »Ob andere Kohlehydrate in Lösung ähnliche Farbenreaktionen geben« war es natürlich notwendig, Versuche mit möglichst reinen Zuckerarten anzustellen.

Auf mein Ersuchen wurden mir von der chemischen Abteilung des Carlsberglaboratoriums aus der Sammlung desselben mehrere Proben verschiedener Kohlehydrate überlassen.

Aus diesen Proben sowohl wie auch aus gewöhnlicheren Kohlehydraten stellte ich mir nun Lösungen in 10-prozentigem Ammoniak dar, so dass sie 5 % Kohlehydrat — als wasserfreie Hexose, $C_6H_{12}O_6$, respektive wasserfreie Pentose, $C_5H_{10}O_5$, berechnet — enthielten.

10 *cc* von jeder dieser Lösungen wurden dann gleichzeitig 15—20 Minuten in offenen Reagensgläsern im Dampfbad erhitzt, indem die Gläser senkrecht in einen Korb aus Eisendrahtnetz gestellt waren. Ein Erhitzen auf längere Zeit, zum Beispiel $^1/_2$ Stunde, ist unnötig, da die Farbe schon nach dem Verlaufe von 15 Minuten ganz deutlich erscheint. Es ist auch zu bemerken, dass die Farbe sich mehrere Stunden (bisweilen einige Tage) anscheinend unverändert hält. Durch Einwirkung der Luft geht die rote Farbe langsam in eine braune über.

Es traten bei diesen Versuchen ungefähr folgende Farben hervor:

---

[1]) Diese Zeitschrift **17**, 506 (1878).

Kohlehydrat	Farbennuance nach Erhitzen im Dampfbad während 15—20 Minuten
Reine Glukose	harngelb.
„ Maltose	**krapprot.**
Hydrolysierte Maltose*)	strohgelb.
Lösliche Stärke oder Amylodextrin	beinahe farblos.
Hydrolysierte Stärke*)	hellgelb.
Rohes Handelsdextrin	braun.
Hydrolysiertes Handelsdextrin*)	gelbbraun.
Reine Galaktose	gelb.
Reiner Milchzucker	**krapprot.**
Hydrolysierter Milchzucker	hellgelb.
Reine Fruktose	gelb.
Hydrolysierter Rohrzucker*)	lebhaft gelb.
Hydrolysierte Raffinose*)	gelb.
Reine Sorbinose	hellgelb.
Reine Xylose	strohgelb.
Reine Arabinose	strohgelb.
Gummi arabicum	farblos.
Hydrolysiertes Gummi arabicum*)	gelb.

Es geht aus diesen und anderen wiederholt angestellten Versuchen hervor, dass Maltose sich genau wie Milchzucker verhält; nur tritt die Färbung der Maltoselösung ein wenig schneller hervor, sowohl beim Erhitzen als auch beim Stehen.

Von anderen Versuchen muss ich noch die folgenden aufführen:

a) Ein Paar Gramm Milchzucker wurden in 80 *cc* 10-prozentigem Ammoniak in einer luftdicht verschlossenen Sodawasserflasche gelöst. Die Flasche wurde dann auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde erhitzt, wonach der Inhalt eine schöne, rote Farbe angenommen hatte.

b) Ein 100 *cc*-Kolben, in dem sich 1 *g* Milchzucker befand, wurde mit Ammoniak ganz gefüllt, so dass keine Luft darin blieb. Beim Stehen im Tageslichte hatte der Inhalt nach dem Verlaufe von 4 Tagen eine schöne, schwach rote Farbe angenommen, die in den folgenden

*) Rohrzucker und Raffinose werden bekanntlich von Alkalien, sowie von Ammoniak, nicht angegriffen.

Die Hydrolyse wurde mittels schwacher Salzsäure (1—3%) auf dem Wasserbade vorgenommen, wonach abgekühlt und so viel Ammoniak zugesetzt wurde, dass die Lösung zirka 10% freies Ammoniak enthielt.

6 Tagen an Intensität zunahm. Nachdem etwas von dem Inhalt ausgegossen war, und die Flasche wiederum einige Tage gestanden hatte, war der Rest braun geworden.

c) Eine 5-prozentige Milchzuckerlösung in 10-prozentigem Ammoniak, die in halbvoller Flasche bei Zimmertemperatur 10 Tage ruhig stand, hatte eine schöne, dunkel-portweinrote Farbe angenommen, die sich über einen Monat hielt, obschon die Flasche ab und zu geöffnet wurde.

d) Eine 5-prozentige Maltoselösung in 10-prozentigem Ammoniak in halbvoller Flasche hatte bei Zimmertemperatur nach 6 Tagen eine schöne, rote Farbe angenommen, die im Laufe einiger Tage an Intensität stark zunahm und sich danach im Laufe eines Monats anscheinend nicht veränderte.

Es geht aus meinen Versuchen hervor, dass das Licht gar keinen und die Luft keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausüben, und dass das Verhalten von Milchzucker und von Maltose ungefähr dasselbe ist. Die anderen ammoniakalischen Lösungen der in der Tabelle genannten Kohlehydrate hatten nach monatelangem Stehen bei Zimmertemperatur nur schwächere Farbennuancen angenommen, und zwar von der Art, wie sie in der Tabelle angegeben ist.

Meine Reaktion gilt somit sowohl für Milchzucker wie für Maltose aber nicht für die übrigen angeführten Kohlehydrate.

Da nun Maltose in heissem Weingeist ziemlich leicht, Milchzucker dagegen ziemlich schwer löslich ist, so ergibt es sich, dass die Reaktion auch bei einer Mischung dieser beiden sich anwenden lässt.

Ausserdem habe ich noch die folgenden Versuche ausgeführt:

e) Milchzucker, Rohrzucker und roher Traubenzucker, je 1 *g*. wurden gemischt und danach erst mit 40 *cc* und dann mit 20 *cc* 90-prozentigem Alkohol extrahiert. Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol verdampft und $^1/_4$ Stunde mit Ammoniak erhitzt, wodurch nur eine bräunlichgelbe Farbe (roher Traubenzucker) hervortrat. Der ungelöste Rest, der des rohen Traubenzuckers wegen schwach gelblich war, gab durch Erhitzen mit Ammoniak eine stark rote Farbe mit einem Stich in's Bräunliche.

f) Rohes Dextrin, Rohrzucker und Milchzucker, je 1 *g*, wurden in wenig Wasser gelöst und $^1/_4$ Stunde mit Ammoniak erhitzt, wodurch eine stark granatrote Farbe mit brauner Nuance hervortrat.

g) Ein mit f) gleichzeitig angestellter Versuch mit 1 *g* Rohrzucker + 1 *g* Dextrin gab eine braune Farbe, welche äusserst leicht von der in f) erhaltenen Farbe zu unterscheiden war.

Diese Versuche zeigen, dass man sehr wohl durch diese Reaktion Milchzucker neben anderen Kohlehydraten nachweisen kann, wenn es sich nicht um sehr kleine Mengen handelt, da in solchen Fällen diese anderen Kohlehydrate (zum Beispiel rohes Dextrin) bewirken können, dass die rote Farbe verdeckt wird. Hier ist weiter hinzuzufügen, dass wenn Galaktose und Dextrose oder Fruktose und Dextrose zusammen in Ammoniak gelöst werden, durch Erhitzen nur eine harngelbe oder bräunlich gelbe Farbe hervortritt, nie aber eine rote wie beim Milchzucker.

Wenden wir uns nun zur Beantwortung der dritten Frage: »Ob diese Farbenreaktion auf Milchzucker sich auch anwenden lässt, wenn er in Gemengen vorliegt«, dann ist die Antwort zum Teil oben gegeben, insofern die Mischung nur aus Kohlehydraten besteht. Liegt er aber in Gemengen mit Salzen der anorganischen oder organischen Säuren vor, so wird die Sache selbstverständlich schwieriger. — Auch hier möchte ich einige Versuche anführen:

h) 0,5 *g* Milchzucker, in 10 *cc* 10-prozentigem Ammoniak gelöst, und 5 *cc* Kaliumazetatlösung (1:5) wurden erhitzt. Die rote Farbe trat eben so schnell wie bei reinem Milchzucker hervor.

i) Der Versuch wie bei h) ausgeführt, nur mit Natriumazetat statt Kaliumazetat, gab dasselbe Resultat. Calciumazetat verhielt sich ebenso.

j) 1 *g* Kaliumbitartrat + 0,5 *g* Milchzucker in 15 *cc* Ammoniak gaben beim Erhitzen, unter Ersatz des verdampfenden Ammoniaks, erst nach ein paar Stunden eine goldbraune Farbennuance.

k) wie j) ausgeführt, nur mit Seignettesalz statt Kaliumbitartrat, gab dasselbe Resultat.

l) Zitronensaures Natron + Milchzucker + Ammoniak gaben erst nach längerem Kochen eine gelbrote Färbung.

m) Beim Erhitzen der ammoniakalischen Lösung des Milchzuckers mit Ammoniumoxalat trat erst nach mehreren Stunden eine gelbliche Farbe hervor.

n) Oxalsaures Natron verhindert unter denselben Umständen merkwürdigerweise anscheinend nicht im geringsten die Entstehung der roten Farbe.

o) Ammoniumsulfat verhindert die Reaktion; eine Färbung tritt überhaupt sehr langsam ein.

p) Dinatriumphosphat verhindert die Entstehung der roten Farbe nicht im geringsten.

q) Chlorammonium verhindert die Reaktion und eine nur gelbliche Farbe tritt sehr langsam hervor (vergleiche in der Tabelle die Versuche mit hydrolisierten Kohlehydraten).

r) 0,75 *g* Milchzucker + 1 *g* Seignettesalz wurden in wenig Wasser gelöst und mit überschüssigem Bleiazetat versetzt. Im Filtrate wurde das überschüssige Bleiazetat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde sofort mit überschüssigem, 20-prozentigem Ammoniak versetzt, so dass die Flüssigkeit nun 50 *cc* ausmachte. Beim Erhitzen in verschlossener Flasche auf dem Wasserbad trat nur eine goldbraune Farbe hervor.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass sich meine Reaktion auf Milchzucker nicht im allgemeinen — wenn dieser in Gemengen vorliegt — anwenden lässt. Man muss meistens den Milchzucker erst isolieren.

Während wir also bisher für Milchzucker[1]) wesentlich nur die Schleimsäurebildung durch Oxydation und für Maltose überhaupt keine leicht ausführbare Spezialreaktion hatten, lässt die meinige sich mit Vorteil anwenden, bis man einmal bessere Reaktionen gefunden hat. Worauf aber die Bildung der roten Farbe beruht, ist eine Frage, die sicher schwierig zu beantworten ist, da sich nämlich der Farbstoff nicht mittels neutraler Lösungsmittel (Äther, Benzol und so weiter) ausschütteln lässt und beim Zusatz von Säuren zersetzt wird.

Von neueren Untersuchungen über die Kohlehydrate ist zu erwähnen, dass Croft-Hill[2]) aus Unterhefe ein Ferment, Maltase, dargestellt hat, wodurch er Maltose in Traubenzucker, bis zu einem gewissen Punkt abhängig von Temperatur und Zuckerkonzentration, ver-

[1]) Max Rubner (diese Zeitschrift **24**, 477, Zeitschrift für Biologie **20**, 397) hat Reaktionen für Milchzucker und Traubenzucker angegeben, die darin bestehen, dass die Zuckerlösung mit starker Bleiazetatlösung unter allmählichem Zusatz von Ammoniak gekocht wird, wodurch ziegelrote oder kupferrote Niederschläge entstehen; aber dasselbe ist — wie ich geprüft habe — der Fall mit anderen Kohlehydraten, zum Beispiel Maltose, Galaktose, Arabinose.

[2]) Journal of the Chemical Society **73**, 634.

wandeln konnte. Durch Einwirkung derselben Fermentlösung auf Traubenzuckerlösung konnte er nachweisen, dass der Traubenzucker eben bis zu demselben Punkt in Maltose umgewandelt wurde. Dieses ist das erste Beispiel von »reversibler Zymohydrolyse« (umgekehrter Fermentwirkung), das man kennt. Man wird vielleicht einmal ein anderes Ferment finden, das eine Mischung von Traubenzucker und Galaktose in Milchzucker umzubilden vermag. In beiden Fällen kann vielleicht das oben erwähnte Verhalten des Milchzuckers und der Maltose als qualitative Reaktion Anwendung finden.

Pharmazeutische Lehranstalt, Kopenhagen, Oktober 1904.

Hilfstabellen zur raschen Berechnung des ursprünglichen Extraktgehaltes der Bierwürze nach der Formel $e = \frac{100(E + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665\,A}$.

Von

Dr. Paul Lehmann und **Dr. Hermann Stadlinger** in Erlangen.

Bekanntlich wird der **ursprüngliche Gehalt der Würze (e)** dadurch annähernd ermittelt, dass man zu den verdoppelten Alkoholgewichtsprozenten den Extraktgehalt des Bieres addiert:

$2\,A + E = e$, wobei A den Alkohol- | Gehalt bedeutet.
« E « Extrakt- |

Die hieraus berechneten Zahlenwerte genügen zwar den Anforderungen der Praxis, erheben jedoch **auf** Genauigkeit keinen Anspruch, selbst wenn man die Holzner'schen Korrektionsfaktoren, nämlich einen Abzug von

0,3 % bei 13-prozentigen Würzen
0,2 « « 12-prozentigen «
0,1 « « 10-prozentigen «

von den summierten Werten $2\,A + E$ zu Hilfe nimmt.

Es bleibt somit dem Analytiker, der seine Zahlen eventuell vor Gericht zu vertreten hat, nichts anderes übrig als die **»genaue Formel« der Stammwürze-Berechnung**[1]) anzuwenden und seine kostbare Zeit mit Multiplikation oder Division fünfstelliger Zahlen auszufüllen, eine Geistestätigkeit, die beispielsweise bei Berechnung von 12 Bierproben

[1]) Vereinbarungen Heft 3, 8. Berlin, J. Springer 1902.

geradezu zur Qual werden kann, wenn man sich nicht der logarithmischen Rechenmethode bedient. Aber selbst auch mit diesem Hilfsmittel wird man an dem fortgesetzten Logarithmieren und Entlogarithmieren wenig Geschmack finden und jede Vereinfachung der genannten Berechnung willkommen heissen.

Dass hier ein wirkliches Bedürfnis vorliegt, geht schon aus den Wiedmann-Kappeller'schen Tafeln hervor, welche jüngst in einem Spezialwerk für Brauer[1]) erschienen sind.

Diese Tabellen sind für die Brauereipraxis, also für jene Fälle bestimmt, in denen die $^1/_{100}$ Prozente der Alkohol- und Extraktreihe ausser Betracht kommen.

Genannte Autoren mussten auf deren Heranziehung schon deshalb verzichten, da sich der Umfang der Tafeln von zirka 40 Seiten auf einige Hundert erhöht hätte, und die Handlichkeit derselben in Frage gestellt worden wäre.

Dem Nahrungsmittelchemiker, dem es auf $^1/_{100}$ Prozente ankommt, bleibt somit bei Benutzung der Wiedmann-Kappeller'schen Tafeln eine zweimalige Interpolation anheimgestellt.

Wir haben in Anbetracht dieser Umstände eine Tabelle berechnet, die es dem Analytiker und besonders dem Nahrungsmittelchemiker, der nicht im Besitze des oben genannten, umfangreichen Spezialwerkes ist, ermöglicht, in kurzer Zeit durch eine einfache Multiplikation und anschliessende Addition die genauen Extraktgehalte der ursprünglichen Würze zu berechnen, und haben dabei einen geringen Umfang unserer Tafeln zu wahren gewusst.

Die genaue Formel[2]) zur Berechnung des prozentischen Extraktgehaltes e der Stammwürze lautet:

$$e = \frac{100\ (E + 2{,}0665\ A)}{100 + 1{,}0665\ A},$$

wobei E den Extraktgehalt
A « Alkoholgehalt } des Bieres bedeutet.

Nach den Regeln der Arithmetik lässt sich dieser Ausdruck in folgender Weise umformen:

[1]) Holzner, Tabellen zur Berechnung der Ausbeute aus dem Malze. München, R. Oldenbourg 1904. Preis Mk. 7.50.

[2]) Über die Ableitung dieser Formel siehe E. Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres. Leipzig 1896, A, S. 549.

$$e = \frac{100\,E}{100 + 1{,}0665\,A} + \frac{206{,}65\,A}{100 + 1{,}0665\,A}$$

oder

$$e = E \cdot \frac{100}{100 + 1{,}0665\,A} + \frac{206{,}65\,A}{100 + 1{,}0665\,A}$$

Setzen wir statt $\frac{100}{100 + 1{,}0665\,A}$ den Wert $[A_\alpha]$

und statt $\frac{206{,}65\,A}{100 + 1{,}0665\,A}$ den Wert $[A_\beta]$

so wird

$$e = E \,.\, [A_\alpha] + [A_\beta].$$

Wie aus unserer Tabelle hervorgeht, haben wir für alle Alkoholgehalte von 1,50 % bis 5,00 % die feststehenden Werte

$[A_\alpha]$ und $[A_\beta]$

berechnet, und man bedarf somit zur Ermittelung des ursprünglichen Extraktgehaltes der Würze (Stammwürze) nur **einer Multiplikation der Extrakt-Gewichts-Prozente des Bieres mit der fett gedruckten Zahl $[A_\alpha]$[1]) »Multiplikand« und einer Addition des gefundenen Produktes zum Werte $[A_\beta]$ »Addend«.**

Beispiel:

$E = 6{,}04\,\%$, $A = 3{,}51\,\%$.

$e = 6{,}04 \,.\, [A_\alpha] + [A_\beta]$.

Für 3,51 % Alkohol finden wir für

$[A_\alpha]$ den Wert 0,9639

und $[A_\beta]$ » » 6,992.

Der ursprüngliche Extraktgehalt der Bierwürze ist demnach:

$e = 6{,}04 \,.\, 0{,}9639 + 6{,}992$ oder

$e = 12{,}814\,\%$ (genau $12{,}8139\,\%$).

Um allen Ansprüchen an Genauigkeit zu genügen, haben wir in unseren Tabellen die Werte $[A_\alpha]$ auf 4 Dezimalen berechnet.

Wer es vorzieht, durch Annullierung der letzten Stelle mit kleineren Zahlen zu multiplizieren, begeht einen verschwindend kleinen Fehler, wie aus einem Vergleich mit oben angeführtem Beispiel hervorgeht:

$e = 6{,}04 \,.\, 0{,}964 + 6{,}992$ oder

$e = 12{,}8145\,\%$.

---

1) Der Logarithmenrechner wird den von uns berechneten dekadischen Logarithmus zum Logarithmus des Extraktes addieren und die Logarithmensumme entlogarithmieren.

$$e = E \cdot [A_\alpha] + [A_\beta]$$

Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$	Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$
1,50	**0,9848**	99311	3.051	1.80	**0 9812**	99174	3,650
1	**0,9842**	99307	3,071	1	**0,9811**	99170	3,670
2	**0,9841**	99302	3,091	2	**0,9810**	99166	3,689
3	**0.9840**	99298	3,111	3	**0,9809**	99161	3.709
4	**0,9839**	99294	3.131	4	**0,9808**	99157	3.729
,55	**0,9838**	99289	3,151	,85	**0.9807**	99153	3,749
6	**0,9837**	99285	3,171	6	**0,9806**	99149	3,769
7	**0,9836**	99281	3,191	7	**0,9805**	99144	3,789
8	**0.9835**	99277	3,211	8	**0,9804**	99140	3,809
9	**0,9834**	99272	3,231	9	**0,9802**	99132	3,829
1,60	**0,9832**	99264	3,251	1,90	**0,9801**	99127	3,848
1	**0.9831**	99259	3,271	1	**0,9800**	99123	3.868
2	**0,9830**	99255	3,291	2	**0,9799**	99119	3,888
3	**0.9829**	99251	3,311	3	**0,9798**	99115	3,908
4	**0.9828**	99247	3,331	4	**0,9797**	99110	3,928
,65	**0,9827**	99242	3.351	.95	**0,9796**	99106	3,948
6	**0,9826**	99238	3,371	6	**0.9795**	99102	3,968
7	**0,9825**	99234	3.391	7	**0,9794**	99098	3,987
8	**0,9824**	99230	3,411	8	**0,9793**	99093	4,007
9	**0,9823**	99225	3.431	9	**0.9792**	99089	4,027
1,70	**0,9822**	99221	3.451	2,00	**0.9791**	99085	4,047
1	**0.9821**	99217	3,471	1	**0,9791**	99081	4,067
2	**0,9820**	99213	3.491	2	**0.9790**	99076	4,086
3	**0.9819**	99208	3,510	3	**0,9789**	99072	4,106
4	**0,9817**	99200	3,530	4	**0,9787**	99064	4,126
,75	**0.9816**	99195	3,550	,05	**0.9786**	99059	4,146
6	**0,9815**	99191	3.570	6	**0,9785**	99055	4,165
7	**0,9814**	99187	3,590	7	**0.9784**	99051	4,185
8	**0,9813**	99183	3,610	8	**0,9783**	99047	4,205
9	**0,9812**	99178	3,630	9	**0,9782**	99042	4,225

$$e = E . [A_\alpha] + [A_\beta]$$

Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$	Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$
2,10	**0,9781**	99038	4,244	2,40	**0,9750**	98902	4,836
1	**0,9780**	99034	4,264	1	**0,9749**	98898	4,855
2	**0,9779**	99030	4,284	2	**0,9748**	98894	4,875
3	**0,9778**	99025	4,304	3	**0,9747**	98890	4,895
4	**0,9777**	99021	4,324	4	**0,9746**	98885	4,914
,15	**0,9776**	99017	4,344	,45	**0,9746**	98881	4,934
6	**0,9775**	99013	4,363	6	**0,9745**	98877	4,954
7	**0,9774**	99008	4,383	7	**0,9744**	98873	4,973
8	**0,9773**	99004	4,403	8	**0,9743**	98868	4,993
9	**0,9772**	99000	4,423	9	**0,9741**	98862	5,012
2,20	**0,9771**	98992	4,442	2,50	**0,9740**	98856	5,032
1	**0,9770**	98987	4,462	1	**0,9739**	98852	5,052
2	**0,9769**	98983	4,481	2	**0,9738**	98847	5,071
3	**0,9768**	98979	4,501	3	**0,9737**	98843	5,091
4	**0,9767**	98974	4,521	4	**0,9736**	98839	5,110
,25	**0,9766**	98970	4,541	,55	**0,9735**	98835	5,130
6	**0,9765**	98966	4,560	6	**0,9734**	98830	5,150
7	**0,9764**	98962	4,580	7	**0,9733**	98826	5,169
8	**0,9763**	98957	4,600	8	**0,9732**	98822	5,189
9	**0,9762**	98953	4,620	9	**0,9731**	98818	5,208
2,30	**0,9761**	98949	4,639	2,60	**0,9730**	98813	5,228
1	**0,9760**	98945	4,659	1	**0,9729**	98809	5,248
2	**0,9759**	98940	4,679	2	**0,9729**	98805	5,267
3	**0,9758**	98936	4,698	3	**0,9728**	98801	5,287
4	**0,9757**	98930	4,718	4	**0,9726**	98795	5,306
,35	**0,9756**	98926	4,738	,65	**0,9725**	98788	5,326
6	**0,9754**	98920	4,757	6	**0,9724**	98784	5,345
7	**0,9753**	98915	4,777	7	**0,9723**	98780	5,365
8	**0,9752**	98911	4,796	8	**0,9722**	98775	5,384
9	**0,9751**	98907	4,816	9	**0,9721**	98771	5,404

$e = E \, . \, [A_\alpha] + [A_\beta]$

Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$	Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$
2,70	**0,9720**	98767	5,423	3,00	**0,9690**	98632	6,007
1	**0,9719**	98763	5,443	1	**0,9689**	98628	6,027
2	**0,9718**	98759	5,462	2	**0,9688**	98624	6,046
3	**0,9717**	98754	5,482	3	**0,9687**	98620	6,066
4	**0,9716**	98750	5,501	4	**0,9686**	98615	6,085
,75	**0,9715**	98746	5.521	,05	**0,9685**	98611	6,104
6	**0,9714**	98742	5,541	6	**0,9684**	98607	6,124
7	**0,9713**	98737	5,560	7	**0,9683**	98603	6,143
8	**0,9712**	98733	5,580	8	**0,9682**	98598	6,163
9	**0,9711**	98729	5,599	9	**0,9681**	98594	6,182
2,80	**0,9710**	98721	5,618	3,10	**0,9680**	98586	6.201
1	**0,9709**	98717	5,638	1	**0,9679**	98582	6,220
2	**0,9708**	98712	5,657	2	**0,9678**	98577	6,240
3	**0,9707**	98708	5,677	3	**0,9677**	98573	6,259
4	**0,9706**	98704	5,696	4	**0,9676**	98569	6,278
,85	**0,9705**	98700	5,716	,15	**0,9675**	98565	6,298
6	**0,9704**	98695	5,735	6	**0,9674**	98561	6,317
7	**0,9703**	98691	5,755	7	**0,9673**	98556	6,337
8	**0,9702**	98687	5,774	8	**0,9672**	98552	6,356
9	**0,9701**	98683	5,794	9	**0,9671**	98548	6,375
2.90	**0,9700**	98678	5.813	3,20	**0,9670**	98544	6,395
1	**0,9699**	98674	5,833	1	**0,9669**	98540	6,414
2	**0,9698**	98670	5,852	2	**0,9668**	98535	6,433
3	**0,9697**	98664	5,872	3	**0,9667**	98531	6,453
4	**0,9696**	98657	5,890	4	**0,9666**	98525	6,472
,95	**0,9695**	98653	5,910	,25	**0,9665**	98519	6.491
6	**0,9694**	98649	5,929	6	**0,9664**	98514	6,510
7	**0,9693**	98645	5,949	7	**0,9663**	98510	6.530
8	**0,9692**	98641	5,969	8	**0,9662**	98506	6,549
9	**0,9691**	98636	5,988	9	**0,9661**	98502	6,568

$$e = E \cdot [A_\alpha] + [A_\beta]$$

Alkohol	Multiplikand		Addend	Alkohol	Multiplikand		Addend
	$[A_\alpha]$	log. $[A_\alpha]$	$[A_\beta]$		$[A_\alpha]$	log. $[A_\alpha]$	$[A_\beta]$
3,30	**0,9660**	98498	6,588	3,60	**0,9630**	98364	7,164
1	**0,9659**	98493	6,607	1	**0,9629**	98359	7,183
2	**0,9658**	98489	6,626	2	**0,9628**	98355	7,203
3	**0,9657**	98485	6,645	3	**0,9627**	98351	7,222
4	**0,9656**	98481	6,665	4	**0,9626**	98347	7,241
,35	**0,9655**	98477	6,684	,65	**0,9626**	98343	7,260
6	**0,9654**	98473	6,703	6	**0,9625**	98338	7,280
7	**0,9653**	98468	6,723	7	**0,9623**	98332	7,299
8	**0,9652**	98464	6,742	8	**0,9622**	98328	7,318
9	**0,9651**	98458	6,761	9	**0,9621**	98322	7,336
3,40	**0,9650**	98452	6,780	3,70	**0,9620**	98318	7,356
1	**0,9649**	98447	6,799	1	**0,9619**	98313	7,375
2	**0,9648**	98443	6,818	2	**0,9618**	98309	7,394
3	**0,9647**	98439	6,838	3	**0,9617**	98305	7,413
4	**0,9646**	98435	6,857	4	**0,9616**	98301	7,432
,45	**0,9645**	98431	6,876	,75	**0,9615**	98297	7,451
6	**0,9644**	98426	6,895	6	**0,9614**	98293	7,471
7	**0,9643**	98422	6,915	7	**0,9613**	98288	7,490
8	**0,9642**	98418	6,934	8	**0,9613**	98284	7,509
9	**0,9641**	98414	6,953	9	**0,9612**	98280	7,528
3,50	**0,9640**	98410	6,973	3,80	**0,9611**	98276	7,547
1	**0,9639**	98405	6,992	1	**0,9610**	98272	7,566
2	**0,9638**	98401	7,011	2	**0,9609**	98267	7,585
3	**0,9637**	98395	7,030	3	**0,9608**	98263	7,604
4	**0,9636**	98391	7,049	4	**0,9607**	98257	7,623
,55	**0,9635**	98387	7,069	,85	**0,9606**	98253	7,642
6	**0,9634**	98381	7,088	6	**0,9605**	98248	7,661
7	**0,9633**	98376	7,107	7	**0,9604**	98244	7,680
8	**0,9632**	98372	7,126	8	**0,9603**	98240	7,699
9	**0,9631**	98368	7,145	9	**0,9602**	98234	7,720

$e = E \cdot [A_\alpha] + [A_\beta]$

Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$	Alkohol	Multiplikand $[A_\alpha]$	Multiplikand log. $[A_\alpha]$	Addend $[A_\beta]$
3,90	**0,9601**	98230	7,737	4,20	**0,9571**	98097	8,307
1	**0,9600**	98226	7,757	1	**0,9570**	98093	8,326
2	**0,9599**	98222	7,776	2	**0,9569**	98088	8,345
3	**0,9598**	98217	7,795	3	**0,9568**	98084	8,364
4	**0,9597**	98213	7,814	4	**0,9567**	98079	8,383
,95	**0,9596**	98209	7,833	,25	**0,9566**	98075	8,402
6	**0,9595**	98205	7,852	6	**0,9566**	98071	8,421
7	**0,9594**	98201	7,871	7	**0,9565**	98067	8,440
8	**0,9593**	98197	7,890	8	**0,9564**	98063	8,459
9	**0,9592**	98188	7,908	9	**0,9563**	98058	8,478
4,00	**0,9591**	98184	7,927	4,30	**0,9562**	98053	8,496
1	**0,9590**	98180	7,946	1	**0,9561**	98048	8,515
2	**0,9589**	98176	7,965	2	**0,9560**	98044	8,534
3	**0,9588**	98172	7,985	3	**0,9559**	98040	8,553
4	**0,9587**	98167	8,004	4	**0,9558**	98035	8,572
,05	**0,9586**	98163	8,023	,35	**0,9557**	98031	8,591
6	**0,9585**	98159	8,042	6	**0,9556**	98027	8,610
7	**0,9584**	98155	8,061	7	**0,9555**	98022	8,628
8	**0,9583**	98151	8,080	8	**0,9554**	98018	8,647
9	**0,9582**	98147	8,099	9	**0,9553**	98014	8,666
4,10	**0,9581**	98143	8,118	4,40	**0,9552**	98010	8,685
1	**0,9580**	98138	8,137	1	**0,9551**	98005	8,703
2	**0,9579**	98134	8,156	2	**0,9550**	98001	8,723
3	**0,9578**	98130	8,175	3	**0,9549**	97997	8,742
4	**0,9577**	98122	8,193	4	**0,9548**	97989	8,760
,15	**0,9576**	98118	8,212	,45	**0,9547**	97985	8,779
6	**0,9575**	98113	8,231	6	**0,9546**	97981	8,798
7	**0,9574**	98109	8,250	7	**0,9545**	97976	8,817
8	**0,9573**	98105	8,269	8	**0,9544**	97972	8,835
9	**0,9572**	98101	8,288	9	**0,9543**	97968	8,854

$$e = E \cdot [A_\alpha] + [A_\beta]$$

Alkohol	Multiplikand		Addend	Alkohol	Multiplikand		Addend
	$[A_\alpha]$	log. $[A_\alpha]$	$[A_\beta]$		$[A_\alpha]$	log. $[A_\alpha]$	$[A_\beta]$
4,50	**0,9542**	97964	8,873	4,80	**0,9513**	97832	9,436
1	**0,9541**	97960	8,892	1	**0,9512**	97827	9,455
2	**0,9540**	97956	8,911	2	**0,9511**	97823	9,474
3	**0,9539**	97952	8,930	3	**0,9510**	97819	9,492
4	**0,9538**	97947	8,949	4	**0,9509**	97815	9,511
,55	**0,9537**	97943	8,968	,85	**0,9508**	97811	9,530
6	**0,9536**	97939	8,986	6	**0,9507**	97806	9,549
7	**0,9535**	97935	9,005	7	**0,9506**	97802	9,567
8	**0,9534**	97929	9,024	8	**0,9505**	97797	9,586
9	**0,9533**	97925	9,043	9	**0,9504**	97793	9,604
4,60	**0,9532**	97920	9,061	4,90	**0,9503**	97787	9,623
1	**0,9531**	97916	9,080	1	**0,9502**	97782	9,641
2	**0,9530**	97911	9,099	2	**0,9501**	97778	9,660
3	**0,9529**	97906	9,117	3	**0,9500**	97774	9,679
4	**0,9528**	97902	9,136	4	**0,9500**	97770	9,697
,65	**0,9527**	97898	9,155	,95	**0,9499**	97766	9,716
6	**0,9527**	97894	9,174	6	**0,9498**	97761	9,735
7	**0,9526**	97889	9,193	7	**0,9497**	97757	9,754
8	**0,9525**	97885	9,212	8	**0,9496**	97753	9,772
9	**0,9524**	97881	9,230	9	**0,9495**	97749	9,791
4,70	**0,9523**	97877	9,249				
1	**0,9522**	97873	9,268				
2	**0,9521**	97869	9,287				
3	**0,9520**	97865	9,306				
4	**0,9519**	97860	9,324				
,75	**0,9518**	97855	9,343				
6	**0,9517**	97850	9,362				
7	**0,9516**	97844	9,380				
8	**0,9515**	97840	9,399				
9	**0,9514**	97836	9,418				

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Schranz.

Über Gasanalyse liegen eine grosse Anzahl zum Teil schon seit ziemlich langer Zeit veröffentlichter Arbeiten vor, über die ich nachstehend zusammenfassend berichte.

Über die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs sind, ausser der Methode von Helm[1]) in dieser Zeitschrift früherhin von König und Krauch[2]) ausführliche vergleichende Versuche hinsichtlich der Methoden von Bunsen (Pyrogallussäure), Mohr (Eisenoxydulhydrat) und Schützenberger (reduzierter Indigo) mitgeteilt worden. L. W. Winkler[3]) hat dann auf die Oxydation des Manganoxyduls und die jodometrische Bestimmung des entstandenen Manganoxyds eine weitere Methode gegründet, neuerdings aber daneben auch seinerseits[4]) die Bunsen'sche Pyrogallussäuremethode empfohlen. W. Kisch[5]) hat schon vor längerer Zeit die vier letztgenannten Methoden kritisch mit einander verglichen.

Der Verfasser gewinnt nach zahlreichen und exakt ausgeführten Bestimmungen die Ansicht, dass die von Winkler empfohlene Methode durchaus zuverlässige und gut übereinstimmende Resultate liefert.

Nach Bunsen-Tiemann wurden durchschnittlich niedrigere Werte erzielt als nach der Winkler'schen Methode. Der Verfasser hält dieselben auch aus dem Grunde für zu niedrig, weil die Bunsen-Tiemann-sche Methode auch geringere Werte bei den mit Luft gesättigten Wasserproben ergab. Den Grund dafür hat er jedoch noch nicht gefunden. Das Verhältnis zwischen den Sauerstoffprozenten und Stickstoffprozenten

---

1) Diese Zeitschrift **5**, 58.
2) Ebenda **19**, 259.
3) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 366.
4) Diese Zeitschrift **40**, 526, respektive 529.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 105.

wird mit dem steigenden Gehalt ein weiteres und erst bei mit Luft vollständig gesättigtem Wasser konstant.

Sehr gut stimmen die nach Mohr erhaltenen Resultate mit den Winkler'schen überein. Nur in wenigen Fällen ergab die erstere Methode etwas zu niedere Resultate. Die höchste Differenz überstieg jedoch nicht 0,2 %. Der Verfasser bemerkt hierbei, dass er bei dieser Methode nicht wie vorgeschrieben die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Eisenoxydulhydrat bei 40°, sondern bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen habe, da bei erhöhter Temperatur die Resultate zu hoch und unsicher ausfallen sollen. Die Bestimmungen nach Schützenberger-Risler ergaben annähernd dieselben Werte wie die Winkler'sche Methode.

J. König[1]) veröffentlichte im Anschluss an die von Kisch gemachten Versuche eine Arbeit über die Schützenberger'sche Methode der Sauerstoffbestimmung. Der Verfasser bemerkt, dass die nach dieser Methode nun ausgeführten Versuche mit den nach Bunsen, Winkler und Mohr gefundenen Resultaten ziemlich annähernd übereinstimmen, während die früheren Versuche[2]) erheblich niedrigere Werte lieferten. Da die Versuche genau in derselben Weise wie früher ausgeführt wurden, und nur ein anderes Präparat für die Bereitung der Indigolösung verwandt wurde, so glaubte der Verfasser hierin den Grund für diese Abweichungen gefunden zu haben. Die Indigolösung war früher aus sogenannter Indigokarminpaste und die neuere aus Indigotin hergestellt worden.

Die von dem Verfasser gemachte Annahme ist nun auch in der Weise bestätigt worden, dass mit beiden Präparaten vergleichende Versuche angestellt wurden, wobei das alte Präparat auch dann wieder niedrigere Resultate ergab, welche der Verfasser dadurch erklärt, dass die Menge des indigweissdisulfonsauren Natriums nicht hinreichte, um allen dem Wasser zugesetzten Sauerstoff zu binden. Die Resultate der Schützenberger'schen Methode scheinen deshalb, wie König hervorhebt, von dem Gehalt an indigblaudisulfonsaurem Natrium, beziehungsweise von dem sich hieraus bildenden indigweissdisulfonsaurem Natrium, abzuhängen.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 108.

2) Diese Zeitschrift **19**, 259; vergl. dazu auch Williams und Ramsay; diese Zeitschrift **27**, 83.



Auch B. W. Gerland[1]) bedient sich zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs der mit hydroschwefliger Säure entfärbten Indigotinschwefelsäure.

August H. Gill[2]) führt die Schützenberger'sche Methode in der Weise aus, dass er eine dreihalsige Woulfe'sche Flasche benutzt, durch deren einen Hals die beiden Büretten für Indigolösung und hydroschweflige Säure, durch deren anderen Hals ein Einleitungsrohr für Wasserstoff und ein Ableitungsheberrohr für Wasser und durch deren dritten Hals ein oben verschliessbares Trichterrohr, sowie ein weiteres oben luftdicht in letzteres eingeführtes Röhrchen, eingesetzt sind. Das letzte Röhrchen ermöglicht, dass wenn alle anderen Röhren geschlossen sind, beim Öffnen des Hahns am Trichterrohr aus diesem Wasser in die Woulfe'sche Flasche fliesst. Man füllt zuerst Woulfe'sche Flasche und Trichter mit Wasser und verdrängt dann dies durch Wasserstoff, füllt dann den Trichter mittels einer entsprechenden Saugvorrichtung mit dem zu untersuchenden Wasser. Dann lässt man 400 *cc* des Wassers eintreten, gibt 24 *cc* Indigolösung zu und titriert mit hydroschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung. Dann lässt man aus dem wieder gefüllten Trichter 200 *cc* Wasser zulaufen und entfärbt wieder mit hydroschwefligsaurem Natron. Die Differenz des ersten und zweiten Verbrauchs an Hydrosulfit entspricht dem Sauerstoff von 200 *cc* Wasser. Man lässt nun unter Wasserstoffdruck 208 und soviel Kubikzentimeter, als man Hydrosulfit für 200 *cc* gebraucht hat, ablaufen, gibt wieder 200 *cc* Wasser, 8 *cc* Indigolösung zu und titriert wieder. Dies wird bis zur Erlangung guter Übereinstimmung wiederholt. Bei dieser Art der Ausführung wird stets mit denselben Flüssigkeitsmengen gearbeitet.

Die Mohr'sche Methode der Sauerstoffbestimmung in Wasser durch Absorption mittels Eisenoxydulhydrats in Gegenwart von Ammoniak führen Leth und Blake[3]) folgendermafsen aus.

Das zu untersuchende Wasser wird in einem Scheidetrichter von bekanntem Fassungsraum abgemessen und eine bestimmte Menge durch den unteren Hahn abgelassen. Nunmehr gibt man eine gemessene Menge einer Eisenoxydulsulfatlösung von bekanntem Gehalt zu und füllt den Trichter vollkommen mit Ammoniak. Durch Schütteln mischt man die Lösung, nach 15 Minuten ist die Absorption beendet. Den Scheide-

[1]) The Journal of the society of chemical industry **18**, 340.

[2]) Journal of analytical and applied chemistry **6**, 601.

[3]) Chem. News **82**, 163.

trichter kehrt man jetzt um und giesst durch das Rohr eine Mischung von einem Teil Schwefelsäure und einem Teil Wasser. Nach Öffnen des Hahnes fliesst die Schwefelsäure in den Trichter und löst die Hydrate auf. Das nicht oxydierte Eisenoxydul wird mittels Permanganats in einer Porzellanschale titriert. Von der Permanganatlösung soll ein Kubikzentimeter 1 *cc* Sauerstoff bei 0° und Normaldruck entsprechen.

L. Mutschler[1]) führt die Bestimmung nach Mohr in der Weise aus, dass in eine starkwandige, ganz mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllte Flasche die Reagenzien, Ferroammonsulfatlösung (in genau bekannter Menge), Natronlauge und Schwefelsäure, in dünnwandigen, ganz gefüllten, zugeschmolzenen Röhrchen eingebracht werden. Das Schwefelsäuregefässchen wird am Stopfen befestigt, der noch ein mit Kautschukschlauch und Glasstab verschliessbares Röhrchen trägt, durch welches das verdrängte Wasser entweichen kann. Durch eine mit in das Gefäss gebrachte Achatkugel zertrümmert man die Eisenlösung und Natronlauge enthaltenden Gläschen, schüttelt gut um, zertrümmert später auch das Schwefelsäuregläschen und titriert dann den Eisenoxydulrest mit Permanganat. Das Volumen der Reagensgefässe und der Achatkugel muss bestimmt und berücksichtigt werden.

Eine neue Methode zur Bestimmung des im Meerwasser gelösten Sauerstoffs empfehlen A. Levy und F. Marboutin.[2]) Zur Bestimmung des in Süsswasser gelösten Sauerstoffs bedienen sich die Verfasser einer bestimmten Menge eines Eisenoxydulsalzes und titrieren später den Überschuss des Oxyduls zurück. Bei Anwendung auf Meerwasser, welches viel Chloride enthält, ergab es sich nun, dass die Methode versagte, respektive die Werte fielen in Folge des auftretenden Chlors zu hoch aus. Neuerdings benutzen nun Levy und Marboutin die altbekannte Methode, das überschüssige Eisenoxydul durch chromsaures Kali zu oxydieren, und bedienen sich als Indikator des zu diesem Zweck vorgeschlagenen Ferrocyankaliums. Die Resultate stimmen gut mit der Permanganatmethode, sowie mit der gasanalytischen Bestimmung (Auspumpung) überein.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen, welches G. W. Chlopin[3]) beschreibt,

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 1899, S. 481.
[2]) Bull. Soc. Chim. (3. Serie) **17**; durch Chem. News **76**, 37.
[3]) Archiv f. Hygiene **34**, 71.

hat die von L. W. Winkler[1]) zuerst angewandte Reaktion, Manganoxydul in alkalischer Lösung durch Sauerstoff zu Manganoxyd zu oxydieren, als Grundlage. Die Oxydation wird in Gegenwart von Jodkalium ausgeführt; säuert man nach der Absorption mit Salzsäure an, so erhält man freies Jod, das man mit Thiosulfat direkt titriert.

Chlopin benutzt eine Manganchlorürlösung von derselben Stärke wie auch Winkler, die alkalische Jodkaliumlösung dagegen weicht hinsichtlich des Jodkaliumgehaltes insofern ab, als Chlopin auf 32 *g* Na OH 30 *g* KJ zu 100 *cc* mit Wasser löst, Winkler nimmt 10 *g* Jodkalium.

Zur Ausführung der Analysen verwendet der Verfasser Flaschen von bekanntem Volumen, etwa 150 *cc*, die nach Art der Gaswaschflaschen mit Gummi-, bei genauen Analysen mit Glasstöpsel und einer kurzen nebst einer langen Glasröhre ausgerüstet sind. Um atmosphärische Luft zu untersuchen, bläst man dieselbe bei einer bekannten Temperatur ein, bei anderen Gasen saugt man am besten. Die äusseren Enden der Röhren sind mit Schläuchen und Quetschhähnen versehen. Nachdem das Gasgemenge eingeblasen, respektive eingesaugt ist, öffnet man den an dem langen Rohr befindlichen Quetschhahn, öffnet auch den zweiten Hahn und lässt schnell 15 *cc* Manganchlorürlösung aus einer Bürette einfliessen, nimmt die Bürette weg und gibt dann in gleicher Weise auch 15 *cc* der alkalischen Jodkaliumlösung zu, schliesst die Quetschhähne, verstopft die Schläuche auch noch mit Glasstäbchen und schüttelt nun, bis die allmählich entstehende schwarzbraune Farbe des sich ausscheidenden Manganoxyds in Schokoladenbraun übergegangen ist.

Die Reaktion ist nach 4—5 Stunden beendet; man gibt dann 25 *cc* reine konzentrierte Salzsäure durch den Schlauch des langen Rohres zu und titriert nach einigen Minuten mit Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod.

In einer späteren Abhandlung beschreibt Chlopin[2]) zwei spezielle Apparate zur Ausführung vorstehender Methode; ich begnüge mich mit dem Hinweis auf dieselben.

G. Romijn[3]) empfiehlt dies Verfahren speziell zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs. Er benutzt eine weite, oben und

---

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 366.

[2]) Archiv f. Hygiene **37**, 323.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 658.

unten mit Glashahn verschliessbare, zylindrische Gasbürette, die über dem oberen Hahn noch ein Ansatzrohr hat.

Bei Leitungswasser verbindet man die Pipette direkt mit der Leitung und drückt das vier- bis fünffache Volumen ihres Inhalts durch, bei Flusswasser verwendet man zweckmässig eine Boot'sche Flasche oder eine Pumpe. Nach dem Füllen der Pipette schleudert man das über dem oberen Hahn befindliche Wasser aus und gibt 1 *cc* einer Flüssigkeit, die 12 *g* Manganchlorür und 8,5 *g* Jodkalium in 100 *cc* enthält, in das obere Ansatzrohr. Durch Öffnen des oberen und unteren Hahnes lässt man die Lösung einfliessen, schüttelt und gibt nach einander je 1 *cc* Seignettesalzlösung vom spezifischen Gewicht 1,255 und 1 *cc* Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,105 zu. Nach 10 Minuten fügt man 1 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,126 zu, entleert die Pipette in einen Kolben und titriert das Jod mit Thiosulfat in üblicher Weise.

Für die zugesetzten Reagenzien sind von dem Inhalt der Pipette 4 *cc* in Abzug zu bringen.

In ganz analoger Weise lässt sich dieses Prinzip auch zur Bestimmung kleiner Mengen von Sauerstoff im Leuchtgas benutzen, wie H. Lubberger[1]) zeigt. Der Verfasser benutzt drei Lösungen, von denen die eine in 300 *cc* 10 *g* Ätznatron, 35 *g* Seignettesalz und 8,5 *g* Kaliumjodid enthält. Die zweite Lösung enthält 14,5 *g* Manganoxydulsulfat, und die dritte Lösung ist eine hundertstel normale Thiosulfatlösung. Ein Kubikzentimeter der letzteren entspricht 0,06 *cc* Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs verwendet der Verfasser eine mit Wasser gefüllte Bunte'sche Bürette, in die man so viel Gas einführt, dass sämtliches Wasser ausgeflossen ist. Man gibt nun durch den Trichter 5 *cc* luftfreies Wasser, lässt davon wieder so viel abfliessen, dass dasselbe 1 *cc* über dem unteren Hahn steht, und führt durch den Trichter 1 *cc* der Manganlösung, durch den unteren Hahn 3 *cc* Jodkaliumlösung ein und schüttelt 10 Minuten.

Nachdem dies geschehen, führt man, auch wieder durch den unteren Hahn, 1 *cc* 25 prozentige Salzsäure ein, schüttelt gut, lässt den flüssigen Inhalt der Bürette in ein Becherglas fliessen, spült mit luftfreiem Wasser nach und titriert das Jod mit der Thiosulfatlösung.

Enthält das Leuchtgas Schwefelwasserstoff, so gibt Lubberger, nachdem das Gas gemessen ist, 2 *cc* einer Lösung von 5 *g* Jod und

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung **41**, 695; durch The Journ. of the Soc. of chem. Ind. **17**, 1189.

10 *g* Kaliumjodid in 100 *cc* in die Bürette, schüttelt und verdrängt die Jodlösung durch luftfreies Wasser. Nach dieser Prozedur kann dann die Bestimmung wie oben ausgeführt werden.

Ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs im Leuchtgas empfiehlt O. Pfeiffer.[1])

100 *cc* Gas werden in einer Bunte'schen Bürette abgemessen und 5 *cc* einer Kalilauge (1 : 2) hinzugebracht, worauf man noch 0,2 *g* Pyrogallol und 2 *cc* Wasser durch den oberen Trichter hinzufügt. Nachdem man etwa 5 Minuten geschüttelt hat, füllt man zu einer vorher bestimmten Marke mit Wasser auf, wartet noch etwa 2 Minuten und vergleicht die braun gefärbte Lösung mit einem gleichen Volumen Wasser, dem man tropfenweise eine Karamellösung zufügt, bis die Färbung des Wassers derjenigen der Versuchslösung gleich ist.

Um aus der Anzahl der Tropfen der Karamellösung die derselben entsprechende Menge Sauerstoff oder Luft zu erfahren, muss man eine grössere Anzahl von Versuchen mit Luft ausführen und mit diesen vom Pyrogallol herrührenden Färbungen, die einer bestimmten Sauerstoff-, respektive Luftmenge entsprechen, die Karamellösung einstellen.

Die Karamellösung bereitet man sich folgendermafsen: 30 *g* Rohrzucker werden in einem Liter kochenden Wassers gelöst und 30 *cc* einer Schwefelsäure (1 : 3) zugefügt, worauf man $^1/_4$ Stunde kocht. Nunmehr werden noch 85 *cc* einer Ätznatronlösung vom spezifischen Gewicht 1,30 zugegeben und wieder $^1/_4$ Stunde gekocht.

Die Lösung hält sich im Dunkeln gut, der Ton der Färbung entspricht demjenigen, welchen man mit Pyrogallol erhält. Für genaue Bestimmungen empfiehlt Pfeiffer vom Sauerstoff befreites Wasser zum Füllen der Bürette zu verwenden. Um den Sauerstoff des Wassers zu entfernen, benutzt der Verfasser Zink und fügt einige Tropfen Kupfersulfat zu. Die Desoxygenierung ist nach einigen Stunden beendet.

Das gleiche Prinzip der kolorimetrischen Bestimmung mit Pyrogallussäure benutzen Mackey und Middleton[2]) zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Die Vergleichung der erhaltenen Braunfärbung wird mit demselben aber ausgekochten Wasser ausgeführt, dem ebenfalls Pyrogallol und Alkali und so viel Luft zugeführt wird, dass

---

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung 40. 354; durch The Journ. of the Soc. of chem. Ind. 16, 635.

[2]) The Journ. of the Soc. of chem. Ind. 17, 1127.

die Intensität der Färbungen gleich ist. Die Bestimmung geschieht in einem U-Rohr, dessen Schenkel oben mit je einem Trichter und Hahn versehen ist. Der linke Schenkel besitzt nahe an der Biegung einen Ansatz mit Hahn, so dass von einem Kolben aus ausgekochtes Wasser in diesen Schenkel eingeführt werden kann. Oben trägt derselbe Schenkel eine kurze Graduierung, um die angewandte Luft messen zu können, die durch den Trichter, ebenso wie Alkali und Pyrogallol, eingesaugt wird. Der Schenkel rechts nimmt das unausgekochte Wasser auf.

Eine einfache und leicht ausführbare Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs in Luft und wässerigen Lösungen teilt D. A. Kreider[1]) mit. Der Verfasser benutzt die Eigenschaft des Stickoxyds, mit Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd zusammenzutreten. Letzteres lässt er mit starker Jodwasserstoffsäure in Berührung kommen und titriert, nach erfolgter Neutralisation durch Kaliumbikarbonat, mit $^1/_{10}$-normaler arseniger Säure das bei der Reaktion gebildete freie Jod. Der Sauerstoff lässt sich aus den verbrauchten Kubikzentimetern arseniger Säure leicht berechnen und muss, da das gefundene Volumen sich auf 0^0 und Normaldruck bezieht, auf die Temperatur und den Druck des Versuchstages umgerechnet werden. Diese Rechnung kann jedoch umgangen werden, wenn das gemessene Luftvolumen nach Lunge's Methode auf die Normalbedingungen reduziert wird. Kreider benutzt zu diesem Zweck eine Anordnung von zwei Büretten. Die eine Bürette ist in 120 *cc* eingeteilt und enthält über Quecksilber eine Menge feuchter Luft, die bei 0^0 und 760 *mm* genau 100 *cc* beträgt; durch ein T-Rohr ist diese Bürette mit der zweiten, mit der zu untersuchenden Luft gefüllten Bürette und mit einem Quecksilberreservoir verbunden. Die Büretten werden genau auf ihre Nullmarken eingestellt, in das Messrohr wird etwas mehr Luft eingesaugt als nötig und durch Heben des Quecksilberreservoirs die Luft im Normalrohr auf 100 *cc* gebracht, während die überschüssige Luft aus dem Messrohr verdrängt wird.

Die Einwirkung des Stickoxyds auf Sauerstoff erfolgt in einer etwa 300 *cc* fassenden, an beiden Enden mit Hähnen versehenen Pipette, die vorher ausgepumpt und dann der Reihe nach mit Kaliumjodid, Salzsäure und Stickoxyd beschickt wird, worauf man unter fortwährendem Schütteln die Luft aus dem oben beschriebenen Apparat einführt.

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **13**, 418.

Nach ein bis zwei Minuten ist die Reaktion vollständig, die saure Flüssigkeit wird mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbikarbonat versetzt. Die entwickelte Kohlensäure treibt die Flüssigkeit in einen, ebenfalls Bikarbonat enthaltenden Kolben.

Die Säure muss sicher völlig neutralisiert und das verwendete Wasser muss absolut sauerstofffrei sein. Das Wasser kocht man vorher aus und leitet bis zum Erkalten Kohlensäure hindurch, worauf der Kolben, am besten unter Kohlensäureüberdruck, verschlossen wird.

Die Kaliumjodidlösung soll 1 *g* in 30 *cc* enthalten, auch hier leitet man zur Entfernung allen Sauerstoffs Kohlensäure unter Druck ein, so dass der eigene Druck in der Flasche es ermöglicht, die gewünschten Quantitäten Lösung in die Pipette zu treiben.

Das Stickoxyd wird nach Gooch aus Salpetersäure und Kupfer hergestellt und zur Entfernung höherer Oxyde durch eine Kaliumjodidlösung geleitet. 15 *cc* des Gases genügen zu einer Bestimmung.

Die Kohlensäure wird aus ausgekochtem Marmor und Säure bereitet, denen etwas Kupferchlorür beigegeben wird. Das Gas wird erst durch Jodlösung, dann durch Kaliumjodidlösung geleitet.

Von der arsenigen Säure ($^1/_{10}$ normal) entspricht ein Kubikzentimeter 0,559846 *cc* Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Druck, wenn das Gewicht des Sauerstoffs pro Liter zu 1,42895 *g* angenommen wird.

Der Verfasser gibt eine Tabelle, aus der man direkt die Prozente Sauerstoff ablesen kann.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs in wässerigen Lösungen beschreibt Kreider ein Kugelrohr mit mehreren Hähnen an verschiedenen Ansätzen. Von dem in das Kugelrohr eingeführten Wasser verdrängt man eine bestimmte Menge durch Stickoxyd, führt dann 2 *cc* Salzsäure und 3 *cc* Jodkaliumlösung ein. Diese enthält 1 *g* Jodkalium. Nach erfolgter Reaktion wird Bikarbonat eingeführt und das Jod kann dann bestimmt werden. Hat man eine Lösung zu untersuchen, die nicht mit Sauerstoff gesättigt ist, so empfiehlt es sich, um einer Aufnahme aus der Luft entgegen zu wirken, in das Kugelrohr, vor seiner Benutzung, Kohlensäure einzuleiten.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs hat A. Florence[1]) einen leicht zu handhabenden, schnell arbeitenden und einfachen Apparat konstruiert. Derselbe besteht aus einem Rund-

[1]) Rép. de Pharm. 1897, S. 385; durch Pharm. Centralhalle 39, 28.



kolben, dessen Öffnung durch einen Stopfen mit eingesetztem Dreiweghahn verschlossen ist. Der Dreiweghahn steht durch einen seitlichen Ansatz mit einem Quecksilberreservoir in Verbindung, welches, wenn es gehoben wird, bei entsprechender Stellung des Hahnes eine auf diesen aufgesetzte, mit oberem Hahn versehene, graduierte Gasbürette mit Quecksilber füllt. Schliesst man nun den erwähnten Hahn der Bürette und senkt das Quecksilberreservoir wieder, so entsteht in der Bürette ein Vakuum, das durch Zurückdrehen des Dreiweghahnes abgeschlossen werden kann.

Hat man vorher den Kolben mit Wasser gefüllt und wird jetzt der Dreiweghahn derart gedreht, dass Bürette und Kolben durch eine Hahnbohrung unter einander verbunden sind, so entweichen die im Wasser gelösten Gase in die Bürette, wenn man die Gasentwicklung durch Erhitzen unterstützt. Nach erfolgter Entfernung der Gase aus dem Wasser wird der Hahn wieder so gestellt, dass die Bürette mit dem Reservoir kommuniziert, und durch Einstellung beider Niveaus auf gleiche Höhe kann man die Gasmenge direkt ablesen, die dann den weiteren analytischen Operationen unterworfen wird. Der Apparat soll ein sehr schnelles und sicheres Arbeiten gestatten und kann direkt an der Quelle Verwendung finden.

Einen von Fr. Clowes[1]) zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen Apparat, bei welchem der Sauerstoff sowohl durch Auskochen als auch durch die Einwirkung einer Quecksilberpumpe gewonnen wird, kann ich hier nur erwähnen.

Trummann[2]) beschreibt einen ähnlichen Apparat. Der Verfasser stellt, unter Anwendung der Wasserluftpumpe und der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe, ein Vakuum her, füllt dann Wasser in den Apparat mit Hilfe eines Trichters, und evakuiert von neuem, die Austreibung der Gase durch Erwärmen mit einem Bunsenbrenner unterstützend. Hinsichtlich der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Unter dem Namen Tenax hat Fr. C. G. Müller[3]) einen leicht transportabelen Apparat beschrieben, der dazu bestimmt ist, den Gehalt des Wassers an Sauerstoff und Stickstoff zu bestimmen.

Er besteht aus einer in einem Kühlmantel sitzenden, oben in ein engeres Messrohr übergehenden Gaspipette mit durch ein ∽-förmiges

[1]) The Journ. of the Soc. of chem. Ind. **16**, 210.
[2]) Journal of the chemical Society **65**, 43.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 253.

Verbindungsstück angefügtem Niveaurohr. Die Pipette und das Niveaurohr werden mit Petroleum- oder Vaselinöl gefüllt, die Pipette auf ein mit dem zu untersuchenden Wasser völlig gefülltes Kölbchen gesetzt und aus diesem durch Kochen das Gas ausgetrieben und im Messröhrchen gesammelt. Durch einen an dessen oberem Ende angebrachten Hahn kann man das Gas in eine Absorptionspipette drücken, in der der Sauerstoff zurückgehalten wird, so dass man beim Zurückbringen des Gases in das Messrohr die Volumenabnahme bestimmen kann.

Dem Apparat ist eine Vorrichtung zur Titrierung des Kohlensäuregehaltes beigegeben, so dass man an Ort und Stelle über alle gelösten Gase sich Auskunft verschaffen kann. Die Entnahme der Proben erfolgt in dem kleinen zum Auskochen dienenden Kölbchen, welches an einen hohlen Gehstock so angefügt wird, dass beim Untertauchen unter Wasser die Luft durch den Stock entweicht, während das Wasser durch einen mit Watte gefüllten Trichter in das Kölbchen einströmt.

Im Anschluss hieran seien noch die in dieser Zeitschrift seinerzeit nicht besprochenen älteren Arbeiten von O. Pettersson[1]) über die Bestimmung der im Wasser gelösten Gase, von O. Pettersson und K. Sondén[2]) über das Absorptionsvermögen des Wassers für Gase und von L. W. Winkler[3]) wenigstens erwähnt.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds hat vor einiger Zeit Nicloux[4]) die Oxydation mit Jodsäure und die Bestimmung des gebildeten Jods vorgeschlagen.

A. Gautier[5]) berichtet, und zwar infolge der Nicloux'schen Arbeit, über den gleichen Gegenstand. Er hebt hervor, dass ihm die Reaktion mit Jodsäureanhydrid bereits seit vielen Jahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds dient. Das Kohlenoxyd reagiert selbst bei einer 20000-fachen Verdünnung durch Luft noch mit Jodsäureanhydrid, und zwar quantitativ bei 60° und selbst noch bei 45°, obgleich in letzterem Falle langsamer. Der Verfasser hat sich überzeugt, dass Kohlenwasserstoffe, ausgenommen das Azetylen, welches bei 60° zu reagieren beginnt, nicht oxydiert werden. Das ausgeschiedene Jod wurde anfangs auf Kupferfolie absorbiert und gewogen, neuerdings bestimmt Gautier

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1434.
2) Ebenda **22**, 1439.
3) Ebenda **24**, 89.
4) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 768.
5) Comptes rendus **126**, 793.

jedoch die gebildete Kohlensäure, und zwar nach der von Muntz angegebenen Methode.[1]) Die Anwendung einer Temperatur von 150° gibt nach Gautier durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen keine richtigen Resultate, ferner macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass das Äthylen die Eigenschaft besitzt, die Oxydation des Kohlenoxyds zu verhindern, und dass es keineswegs genügt, die Luft nur durch alkalische Laugen zu leiten. Nicloux benutzt jedoch noch konzentrierte Schwefelsäure, allerdings gibt er nur an, dass diese zum Zurückhalten von Wasser dienen soll.

Gautier hält auch die Verwendung der salpetrigen Säure zum Freimachen des Jods nicht für empfehlenswert, da die Reaktion in der Kälte nicht sehr schnell eintritt und die Resultate mit der Verdünnung variieren.

In einer weiteren Arbeit teilt Gautier[2]) die Ergebnisse mit, welche er bei der Prüfung einiger Reagenzien gegen Kohlenoxyd erhalten hat.

Ammoniakalisches, aber fast neutralisiertes Silbernitrat in 5—10-prozentiger Lösung reagiert wohl mit Kohlenoxyd aber nur unvollkommen. In der Wärme verläuft der Prozess besser, die Konzentration ist von wesentlichem Einfluss, andere Gase können ebenfalls reduzierend wirken. Permanganat allein oder in Gegenwart von Silbersalzen eignet sich nicht zur Bestimmung und zum Nachweis von Kohlenoxyd, das Gleiche gilt von der Chromsäure.

Jodsäure wird in einprozentiger Lösung nicht, dagegen in 10-prozentiger Lösung bei 100° reduziert, und für Jodsäureanhydrid gilt das bereits oben Gesagte.

Ein sehr empfindliches und für den Nachweis des Kohlenoxyds sehr geeignetes Reagens soll das Goldchlorid sein, das ausserordentlich leicht reduziert wird. Das zu prüfende Gas muss von Staub befreit sein und Kalilauge passiert haben, ferner dürfen andere reduzierende Gase nicht vorhanden sein. Auch feuchtes Silberoxyd ist von dem Verfasser geprüft worden. Dasselbe reagiert langsam, es wird dabei ein schwärzliches Pulver gebildet, das ein Karbonat des Silberoxyduls zu sein scheint und mit verdünnter Essigsäure langsam, mit Schwefelsäure

---

[1]) Siehe S. 700.

[2]) Comptes rendus **126**, 871.

schneller Kohlensäure entwickelt. Kleine Mengen Ameisensäure und Oxalsäure konnten ebenfalls nachgewiesen werden.

Die bereits oben erwähnte Reaktion zwischen Jodsäureanhydrid und Kohlenoxyd hat Gautier[1]) noch weiter verfolgt und dieselbe hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit geprüft. Die Bestimmung kann ausgeführt werden, indem man die gebildete Kohlensäure misst, oder auch durch Wägung des Jods, das durch vollkommen trockenes Kupferpulver absorbiert wird. Beide Methoden geben gute Resultate, doch scheint der Verfasser die erste Methode vorzuziehen, welche er nach den Angaben von Muntz und Aubin[2]) ausführt. Die gebildete Kohlensäure wird in einem an beiden Enden ausgezogenen Rohr, das durch mit kohlensäurefreier Natronlauge getränkte Glasperlen gefüllt ist, aufgefangen. Die beiden Enden werden dann zugeschmolzen und die Glasröhre in ein Gefäss mit Schwefelsäure gestellt. Das herausragende Ende verbindet man mit einem kleinen Kölbchen und bricht die Spitze ab. Die Luft wird nun vollkommen ausgepumpt, das Rohr auf 100° erhitzt und die andere Spitze abgebrochen, so dass nunmehr die vorher absorbirte Kohlensäure durch die Schwefelsäure frei gemacht wird und in das Kölbchen eintreten kann. Dieselbe wird zusammen mit einem Luftrest über Quecksilber gesammelt und gemessen, worauf man die Kohlensäure von feuchtem Kalihydrat absorbieren lässt. Aus der Differenz beider Ablesungen ergibt sich die Menge der Kohlensäure.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmungsart wird, wie schon hervorgehoben, das Jod durch Kupfer absorbiert; die Spuren Jod, die nicht zurückgehalten werden, sind so minimal, dass sie nicht ins Gewicht fallen.

Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n+2} und Wasserstoff werden von Jodsäureanhydrid nicht oxydiert, wohl aber die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} und C_nH_{2-2}, wenn auch nicht vollständig.

Gautier arbeitet bei einer Temperatur von 60—70°; die zu untersuchende Luft wird vorher durch Glaswolle, Kalilauge, festes Baryumhydroxyd und schliesslich zur Trocknung durch Phosphorsäureanhydrid geleitet. Um eine exakte Bestimmung des Kohlenoxyds durchzuführen, wägt der Verfasser etwa gebildetes Wasser, ferner das zurückbleibende Jodsäureanhydrid, die Kohlensäure und das frei gewordene,

---

[1]) Comptes rendus **126**, 931 u. 1229.

[2]) Annales de l'institut agronomique.

durch Kupfer dann gebundene Jod. Addiert man zu dem zurückgewogenen Anhydrid das gefundene Jod, so ergibt sich hieraus die Menge des verbrauchten Sauerstoffs, während aus der Kohlensäure und dem gebildeten Wasser ebenfalls der verbrauchte Sauerstoff plus dem Karbonylsauerstoff berechnet werden kann. Zieht man von der zuletzt berechneten Menge Sauerstoff die zuerst berechnete ab, so erhält man eine Sauerstoffdifferenz, aus der das Kohlenoxyd berechnet wird. Sämtliche Apparate sind vor Ausführung zu trocknen.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft empfehlen auch L. P. Kinnicut und G. R. Sandford[1]) das soeben besprochene Verfahren der Oxydation mit Jodsäure.

Die Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen mittels Kupferchlorürs hat L. de Saint-Martin[2]) einer genauen Prüfung unterworfen, indem er bekannte Mengen dieses Gases mit abgemessenen Mengen Kupferchlorür behandelte und in dem Reagens dann die absorbierte Quantität durch Erhitzen im Vakuum und darauf folgendes Messen bestimmte. Die Resultate fielen anfangs nicht günstig aus, und erst durch wiederholtes Behandeln des Gasgemenges mit frischem Kupferchlorür konnte alles Kohlenoxyd entfernt werden. Der Verfasser schliesst hieraus, dass bei starker Verdünnung des Gases die Absorption dem Dalton'schen Gesetze und den Bunsen'schen absorptiometrischen Formeln gemäſs verlaufe.

Nach vielen Versuchen gelangte de Saint-Martin schliesslich zu dem nachstehenden Verfahren, welches recht befriedigende Resultate liefern soll. Der Verfasser benutzt einen oben und unten mit je einem Hahn versehenen Kolben von 1100—1200 *cc* Inhalt, welcher durch Wasserluftpumpe und Sprengel'sche Pumpe evakuiert und durch einfaches Öffnen seines Hahnes mit der zu untersuchenden Luft gefüllt und dann mit 50 *cc* der Kupferchlorürlösung beschickt wird. Alsdann wird gut geschüttelt und nun mit einem zweiten, gleichfalls evakuierten Kolben verbunden, beide Hähne werden geöffnet und nach Ablauf der Lösung in den zweiten Kolben wieder geschlossen. Das Ausschütteln wird noch dreimal, jedesmal mit 30 *cc* frischer Kupferchlorürlösung, vorgenommen. Die vereinigten Kupferchlorürmengen werden

---

[1]) Journal of the American chemical Society **22**, 14; durch Journal of the chemical Society **78**, 314.

[2]) Comptes rendus **114**, 1006.

schliesslich dem Evakuierverfahren unterworfen. Das Gas wird in einem Messrohr gesammelt und darin mit Kalilauge zuerst die Kohlensäure weggenommen und abgelesen. Hierauf vermischt man mit dem dreifachen Volumen Sauerstoff und lässt den elektrischen Funken durchschlagen. Die Kontraktion wird abgelesen, ausserdem aber auch die Kohlensäure noch durch Kalilauge bestimmt; die Volumverminderung nach der Explosion muss gleich der Hälfte des Volumens der Kohlensäure sein.

In der oben erwähnten Abhandlung von Gautier hatte dieser die Anwendung von Kupferchlorür deshalb für ungeeignet zur Kohlenoxydbestimmung erklärt, weil auch das Azetylen vom Kupferchlorür zurückgehalten wird.

L. de Saint-Martin[1]) bezeichnet nun diese Einwendung als ungerechtfertigt, da das zur Explosion gebrachte Gas bei Abwesenheit anderer Gase eine Kontraktion ergibt, die genau der Hälfte der gebildeten Kohlensäure, die durch Absorption zu bestimmen ist, entsprechen muss. Da die anderen Gase andere Verhältniszahlen aufweisen, wenn sie verbrannt etc. werden, so kann man sogar unter Benutzung der Berthelot'schen Formel die Einzelbestandteile bestimmen.

Schlagdenhauffen und Pagel[2]) haben ebenfalls Beiträge zur Bestimmung des Kohlenoxyds geliefert. Die Verfasser stellten Versuche mit Molybdänsäure, Chromsäure, arseniger und Arsensäure, antimoniger und Antimonsäure, sowie mit Zinnoxyd an, konnten aber keinerlei Reduktion zwischen 150 und 300° beobachten. Silber-, Kupfer-, Wismuth- und Bleioxyd werden reduziert, Silberoxyd schon bei 60°, Kupferoxyd bei 300°. Die beiden letzten Metalloxyde eignen sich nach den Versuchen zur quantitativen Oxydation des Kohlenoxyds.

Eine weitere Publikation Gautiers[3]) bezieht sich auf die vorstehende Arbeit, ich kann mich hinsichtlich derselben auf eine Erwähnung beschränken.

Potain und Drouin[4]) empfehlen zum Nachweis von sehr kleinen Mengen Kohlenoxyd in der Luft, diese durch eine ausserordentlich verdünnte Lösung von Palladiumchlorür in Wasser in einer Art

1) Comptes rendus **126**, 1036.
2) Comptes rendus **128**, 309.
3) Comptes rendus **128**, 487.
4) Comptes rendus **126**, 938.

Zerstäubung zu leiten. Die deutlich gelbe Lösung wird allmählich entfärbt und das Kohlenoxyd in Dioxyd übergeführt. Durch entsprechende Verdünnung von einer gleichen Menge ursprünglicher Lösung und Vergleich mit der Farbe der reduzierten lässt sich die Menge des Kohlenoxyds berechnen. Letztere entspricht, wie die Verfasser hervorheben, nicht der Gesamtmenge an Kohlenoxyd, sondern nur einem kleinen Teile; durch empirische Feststellung der nicht oxydierten Menge Kohlenoxyd lässt sich eine angenäherte Bestimmung der Gesamtmenge ableiten.

Die Verfasser bestätigen die von Gautier gemachte Beobachtung, dass das Kohlenoxyd in der Luft allmählich in Dioxyd übergeht, und dass diese Oxydation durch vorhandenes Dioxyd verzögert oder sogar verhindert werden kann.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft bedient sich J. S. Haldane[1]) eines Verfahrens, welches darauf beruht, die Luft mit einer Hämoglobinlösung zu schütteln. Nach erfolgter Absorption wird die Farbe mit einer verdünnten Normalblutlösung verglichen, zu der man vorsichtig eine Normalkarminlösung gibt, bis die Färbungen beider Lösungen gleich sind.

Ueber die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden berichtet O. Boudouard.[2]) Die ersten Untersuchungen beziehen sich auf die Einwirkung des Eisenoxyds bei 445°. Die Zersetzung $2\,CO = CO_2 + C$ ist hiernach eine Funktion der Zeit, sie kann durch ausreichende Ausdehnung vollkommen sein, hängt aber nebenbei auch von der Menge des Eisenoxyds ab. Bei Versuchen mit Nickel- und Kobaltoxyd ergaben sich fast dieselben Resultate, nur verläuft die Zersetzung noch rascher. Bei 650° ist die Reaktion begrenzt. Die mit Kobaltoxyd angestellten Versuche zeigten, dass das resultierende Gasgemenge 61 % Kohlensäure und 39 % Kohlenoxyd enthielt.

Die von Boudouard studierte Reaktion ist von demselben auch im umgekehrten Sinne verfolgt worden, indem der Verfasser Kohlensäure über Kohle leitete, wobei er ein Gasgemenge erhielt, dass dieselbe prozentische Zusammensetzung besass, wie oben angegeben.

---

1) Journ. Physiolog. **18**, 463; durch Journal of the chemical Society **70**, 76.

2) Comptes rendus **128**, 98; Comptes rendus **128**, 307 und Comptes rendus **128**, 822 und 824.



Versuche zum Nachweis des Jods in der Luft führte A. Gautier[1]) aus. 200 bis 4000 *l* Luft wurden durch Glaswolle und dann durch Kalilauge geleitet. Die auf der Glaswolle gesammelten Bestandteile waren zum Teil löslich, zum Teil unlöslich in Wasser und wurden auf Grund dieses Verhaltens gesondert untersucht. Das Jod wurde in der üblichen Weise kolorimetrisch bestimmt. In der Kalilauge wurden gasförmige Bestandteile aufgefangen und diese ebenfalls untersucht.

Nach den Forschungen des Verfassers enthält die Luft kein freies und kein gasförmig gebundenes Jod, oder nur weniger als $^1/_{500}$ *mg* in 4000 *l*, dagegen konnte Jod in der auf der Glaswolle gesammelten unlöslichen Substanz, nach vorhergegangenem Schmelzen mit Ätzkali und Freimachen des Jods mit salpetriger Säure und Schwefelsäure, nachgewiesen werden. 1000 *l* der Pariser Luft lieferten 0,0013 *mg* Jod, Meeresluft 0,0167 *mg*. Der Verfasser neigt zu der Ansicht, dass das Jod von organischen Materien des Meeres herrührt, da die Meeresluft gegenüber der Pariser Luft die zwölffache Menge des Halogens enthält. Die betreffenden Substanzen dürften aus dem Plankton des Meeres, den Diatomeen und Algen, stammen, welche an der Meeresoberfläche ihre Sporen, Produkte und Trümmer abgeben.

Über die Bestimmung des Phosphorwasserstoffs in Gasgemengen berichtet A. Joannis.[2]) Der Verfasser benutzte zur Absorption des Gases, dem kleine Mengen Stickstoff und Wasserstoff beigemengt waren, Kupfersulfat, Kupferchlorür und Bromwasser. Am geeignetsten erscheint die Verwendung einer Kupfersulfatlösung, von der man einen Überschuss verwendet. Die Verbindung, die entsteht, ist an und für sich äusserst unbeständig und entwickelt sehr reinen Phosphorwasserstoff; Kupfersulfat im Überschuss verhindert diese Zersetzung. Im allgemeinen reichen 2 Moleküle Kupfersulfat auf 1 Molekül PH_3 aus. Andere Gase, die von Kupfersalzen ebenfalls absorbiert werden, wie Azetylen, Kohlenoxyd etc., stören die Reaktion. Salzsaure Kupferchlorürlösung soll nach dem Verfasser Quecksilber angreifen, weshalb er das Kupfersulfat vorzieht.

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3. Série) **21**, 456.

2) Comptes rendus **128**, 1322.

In einer Arbeit von J. Riban[1]), die sich auf obige Publikation bezieht, bemerkt dieser, dass Kupferchlorür nur dann Quecksilber angreift, wenn es durch längeres Stehen an der Luft verändert und braun geworden ist. Riban empfiehlt die Verwendung vollkommen farbloser Lösungen und das Schütteln der Flüssigkeit mit einer kleinen Menge Quecksilber, sofern die Chlorürlösung braun geworden ist. Die Reinigung ist fast augenblicklich beendet.

Auch bezüglich der Absorption des Phosphorwasserstoffs durch Kupferchlorürlösung äussert sich der Verfasser. Kupferchlorür absorbiert mit Leichtigkeit das 100fache seines Volumens, die Lösung bleibt dabei klar ohne jegliche Ausscheidung, während Kupfersulfat ein schwarzes und flockiges Magma erzeugt, das eine Messung des Gasrückstandes sehr erschwert.

Über die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds berichten G. v. Knorre und K. Arndt.[2]) Die Verfasser fanden, dass die Absorption des Gases durch Eisenoxydulsalzlösung nicht zur Bestimmung angewandt werden kann, weil auch andere Gase, z. B. Stickoxydul, absorbiert werden. Auch aus der eintretenden Kontraktion, wenn man das Gas mit Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Wasser mischt, lässt sich, wie Winkler schon beobachtete, die Menge mit Genauigkeit nicht bestimmen, wohl aber kann die Salpetersäure, die bei diesem Vorgange gebildet wird, nach den Methoden von Schlösing und von Reichhardt titriert werden. Die Verfasser fanden die Titration der Salpetersäure umständlich, und eine weitere von Winkler angegebene Methode, das Stickoxydul durch eine Permanganatlösung zu leiten und den Überschuss des letzteren zurückzutitrieren, für kleinere Mengen Stickoxyd ungeeignet.

Platinschwamm und Palladiumschwamm wirken nach Winkler auf ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff in der Weise, dass im ersten Falle Wasser und Ammoniak unter Erglühen des Platinschwammes auftreten, während im zweiten Falle neben einer Reduktion zu Stickstoff eine solche zu Ammoniak auftritt. Beide Reaktionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

---

1) Comptes rendus **128**, 1452.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 2136.

$$\alpha) \; 2\,NO + 5\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$
$$2\,\text{Vol.} + 5\,\text{Vol.} = 0\,\text{Vol.} + 0\,\text{Vol.}$$
$$\beta) \; 2\,NO + 2\,H_2 = N_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,\text{Vol.} + 2\,\text{Vol.} = 1\,\text{Vol.} + 0\,\text{Vol.}$$

Verlaufen beide Reaktionen neben einander, so lässt sich aus der beobachteten Kontraktion berechnen, wieviel von einem gemessenen Volumen Stickoxyd nach α oder nach β umgewandelt wurde. Versuche mit einer Winklerschen Palladiumasbestkapillare ergaben wechselnde Zahlen bezüglich des gebildeten Ammoniaks, die ganz von den Versuchsbedingungen abhängen.

Da v. Knorre und Arndt die Reaktion nicht so leiten konnten, dass nur Ammoniak entstand, so suchten sie das Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff so hoch zu erhitzen, dass etwa gebildetes Ammoniak gleich wieder zerlegt wurde. Dies gelingt, wenn man das Gasgemenge sehr langsam bei Hellrotglut durch eine Drehschmidt'sche Platinkapillare leitet. Die aus der Kontraktion berechneten Werte stimmten gut mit der angewandten Menge überein.

Die Reduktion des Stickoxyduls gelingt ebenfalls leicht in der Drehschmidt'schen Röhre. Für 1 Volumen N_2O gemischt mit 1 Volumen H_2, findet man 1 Volumen $N_2 + H_2O$. Wegen der leichten Löslichkeit des Gases in Wasser nimmt man zur Füllung des Messapparates Quecksilber.

Da Stickoxyd und Wasserstoff die einundeinhalbfache Kontraktion geben, so lässt sich bei Gemengen von Stickoxyd und Stickoxydul die Zusammensetzung berechnen. Es seien x *cc* Stickoxyd mit y *cc* Stickoxydul gemischt worden:

$$x + y = V \quad \text{(Volumen des Gemisches)},$$
$$1,5\,x + y = C \quad \text{(Kontraktion nach der Reaktion)},$$
folglich:
$$x = 2\,(C - V).$$

Ist ausser Stickoxyd und Stickoxydul noch Stickstoff vorhanden, so kann man aus der Kontraktion und dem gebildeten Stickstoff, bezw. dem verbrauchten Wasserstoff, die Zusammensetzung berechnen, ferner gestattet die Drehschmidt'sche Röhre noch folgende Bestimmungen:

Stickoxyd neben Stickstoff,
Stickoxydul neben Stickstoff,
Stickoxydul neben Sauerstoff u. s. w.

Eine Methode zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasgemengen beschreibt Francis C. Phillips[1]) in einem Bericht über die Untersuchung des Naturgases von Point Abino in Kanada.

Der Verfasser bedient sich einer Verbrennungsmethode; der dazu verwendete Apparat besteht im wesentlichen aus einem Brenner, der am Anfang durch Sauerstoff und Kohlenoxyd, die aus besonderen Rezipienten und je einem besonderen, mit dem Brennerrohr verbundenen Hahn zugeführt werden, gespeist wird. Nachdem dies Mischgas entzündet ist, wird ein Glaszylinder, der oben in eine nach abwärts gebogene Kapillare verläuft, über den Brenner gestülpt und luftdicht durch einen den letzteren umschliessenden Gummistopfen verschlossen. Die Kapillare des Zylinders wird nun mit einem Absorptionsgefäss verbunden, welches Sodalösung enthält, der man noch Brom als Oxydationsmittel zugesetzt hat. Die Absorptionsflasche steht ferner, ausser mit dem Verbrennungsraum, noch mit einem Zylinder in Verbindung, der Bromwasser enthält, und dessen Brom, in Folge von Verdunstung, von Zeit zu Zeit ersetzt werden muss.

Sind diese Vorbereitungen getroffen, so kann man zur eigentlichen Verbrennung schreiten, indem man den Hahn eines Rezipienten öffnet, der mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt ist, und den anderen Hahn, der das Kohlenoxyd durch das Brennerrohr führt, abdreht. Das Kohlenoxyd nimmt nun durch ein Ansatzrohr seinen Weg nach dem mit dem Untersuchungsgas gefüllten Gefäss und treibt dieses Gas in den Brenner, wo es, gemischt mit dem weiter zugeführten Sauerstoff, verbrennt. Die gebildete Schwefelsäure sammelt sich in den Vorlagen und kann gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Handelt es sich um Verbrennung grösserer Gasmengen, so empfiehlt es sich, das Gas, ohne Verwendung von Kohlenoxyd, allein zu verbrennen.

Über die Bestimmung des ungebundenen Stickstoffs im Leuchtgas macht G. Arth[2]) Mitteilungen. Die üblichen Methoden zur Bestimmung des freien Stickstoffs beruhen darauf, dieses Gas entweder durch Differenz zu ermitteln oder den Gasrest zu messen. Der Übelstand, der diesen Verfahren anhaftet, ist der, dass die angewandten

[1]) The Journal of the American chemical Socity **20**, 696.

[2]) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3. Série) **17**, 427.

Gasmengen relativ klein sind, und dementsprechend nur ein kleines Volumen gemessen werden kann, das auch noch die einzelnen Messungsfehler einschliessen und durch die angewandten Reagenzien verunreinigt sein kann.

Da die basischen Stickstoffverbindungen leicht durch Waschen des Gases mit Säure entfernt werden können und ausser diesen nur noch Cyanverbindungen in kaum nachweisbarer Menge im gereinigten Leuchtgas vorhanden sind, so hat Arth die Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas versucht und dazu einen besonderen Apparat konstruiert, hinsichtlich dessen ich auf das Original verweise.

Der Bericht über Gasanalyse wird im nächsten Heft fortgesetzt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Modifikation der volumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas bringen R. Bader und A. Stohmann[1]) in Vorschlag.

Gelegentlich der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in schwer verbrennlichen, substituierten Naphtylaminsulfosäuren, bei denen die Liebig'sche Verbrennungsmethode Schwierigkeiten bot, fanden die Verfasser, dass die Verbrennung nach dem von Lippmann und Fleissner[2]) modifizierten Kopfer'schen Verfahren[3]) glatt verlief.

Sie versuchten deshalb, dieses Prinzip auch auf die volumetrische Stickstoffbestimmung nach Dumas, die in der üblichen Form gleichfalls Schwierigkeiten bot, anzuwenden, und erhielten gleichfalls befriedigende Ergebnisse.

Die Verfasser beschicken ein nicht zu weites, 55 *cm* langes Verbrennungsrohr folgendermafsen: An dem Austrittsende für die Verbrennungsgase bleiben etwa 12 *cm* für eine einzuschiebende Kupferdrahtnetzspirale

---

1) Chemiker-Zeitung **27**, 663.

2) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 569.

3) Diese Zeitschrift **17**, 1.

frei, dann folgt eine beiderseits durch Asbeststopfen zusammengehaltene Schicht locker eingefüllten Kupferoxydasbestes.

Den Kupferoxydasbest bereitet man aus möglichst wolligem, mit Salzsäure gewaschenem Asbest. Man schlämmt denselben mit $^1/_4$—$^1/_2$ seines Gewichtes von frisch gefälltem noch feuchtem Kupfer, saugt ab und glüht an der Luft. [1])

Die am Gasaustrittsende einzuschiebende Kupferdrahtnetzspirale soll das Rohr möglichst ausfüllen.

Um den von dieser und dem Kupferoxydasbest eingenommenen Teil des Rohres ist, um Überhitzung zu vermeiden, eine Messingdrahtnetzhülse geschoben. Eine eben solche, 10 *cm* lange aber verschiebbare Hülse umgibt den sonst leeren Teil des Rohres, welcher zur Aufnahme des die Substanz enthaltenden Schiffchens bestimmt ist.

Vor Benutzung des Rohres glüht man dasselbe nach Herausnahme der Kupferspirale im Sauerstoffstrome aus, wobei man die verschiebbare Messingdrahtnetzhülse und den darunter befindlichen Brenner vom Ende her allmählich nach der Kupferoxydasbestschicht vorschiebt.

Nun lässt man erkalten, bringt die reduzierte Spirale in das Rohr, führt das Schiffchen ein und leitet dann Kohlensäure ein. Die Substanz soll in dem Schiffchen mit fein gepulvertem Kupferoxyd gemischt sein. Nach Entfernung der Luft werden die Brenner unter dem Kupferoxydasbest und der Kupferspirale angezündet und ebenso der unter der Drahtnetzhülse, welche das andere Ende umgibt. Diese und den Brenner rückt man später langsam nach dem Schiffchen vor, wobei die Kohlensäure, um eine Sublimation nach rückwärts zu vermeiden, nicht zu langsam eintreten soll

Der Kupferoxydasbest wird vor jeder Verbrennung im Sauerstoffstrom ausgeglüht, man kann aber damit auch eventuell bis zur zweiten oder dritten Verbrennung warten. Das Verfahren stellt sich sehr billig, die Zeitdauer einer Verbrennung beträgt durchschnittlich, mit Wägen, 1 Stunde.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 569. Hinsichtlich der Benutzung von Kupferoxydasbest bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung vergl. auch Kreusler, diese Zeitschrift **19**, 95 und **24**, 441.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über die quantitative Bestimmung des Formaldehyds im käuflichen Formalin hat Carl Wällnitz[1]) vergleichende Untersuchungen angestellt und die bisher gebräuchlichen Methoden einer Prüfung unterzogen. Auf Grund dieser gibt er dem Blank-Finkenbeiner'schen Wasserstoffsuperoxyd-[2]) und dem Romijn'schen Jod-Verfahren[3]) den Vorzug. Bei ersterem ist jedoch die Einwirkungszeit des Wasserstoffsuperoxyds von 3, bezw. 10 Minuten auf $^1/_2$ Stunde zu verlängern, und bei der Methode nach Romijn müssen auf 5 *cc* der etwa 2prozentigen Formaldehydlösung mindestens 70 *cc* $^1/_5$-Normal-Jodlösung zugesetzt werden, die Oxydation ist hierbei erst nach 10 Minuten vollständig beendet.

Unter Berücksichtigung dieser Modifikationen geben die beiden Verfahren gute Resultate.

Auf die von Curtius und Pulvermacher[4]) gemachte Beobachtung, wonach Formaldehyd mit Hydrazinhydrat ein Kondensationsprodukt bildet, entsprechend der Gleichung

$$2\,CH_2O + N_2H_4\,H_2O = C_2H_4N_2 + 3\,H_2O,$$

gründet A. Pfaff[5]) eine neue Formaldehydbestimmung.

Man verwendet hierzu eine Hydrazinhydratlösung, deren Gehalt durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure festgestellt wird. Diese Lösung gibt man im Überschuss zu der zu untersuchenden Formaldehydlösung, digeriert eine Stunde im verschlossenen Glase und titriert das nicht gebundene Hydrazinhydrat mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zurück. unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Hinsichtlich der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass bei der Titration des Hydrazinhydrats mit Schwefelsäure das Diammoniumsemisulfat $(N_2H_4)_2H_2SO_4$, nicht das Diammoniumsulfat $N_2H_4H_2SO_4$ entsteht, d. h. dass 1 Molekül Schwefelsäure 2 Molekülen Hydrazin entspricht.

Vor jeder Bestimmung ist der Titer der Hydrazinlösung festzustellen. da sich derselbe stets ändert

1) Deutsche Gerberzeitung **46**, No. 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12; durch Chemiker-Zeitung **27**, R. 85.

2) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 62.

3) Diese Zeitschrift **36**, 18; vergl. auch **39**, 60.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 2360.

5) Chemiker-Zeitung **26**, 701.

Vergleichende Versuche nach der Romijn'schen Methode gaben genau übereinstimmende Zahlen.

Zur Bestimmung von Guanidin hat A. Vozárik [1]) auf Grund der von Franz Emich [2]) zum qualitativen Nachweis des Guanidins angegebenen Reaktion ein Verfahren ausgearbeitet. Letzteres beruht auf der Fällbarkeit des Guanidins durch Pikrinsäure als pikrinsaures Guanidin. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: In 1 Liter ammoniakhaltigem Wasser werden 8 *g* Guanidinsalz gelöst, wobei etwa vorhandenes. Blei sich ausscheidet und nach zwei- bis dreistündigem Stehen durch Filtration entfernt werden kann. 25 *cc* dieser Lösung versetzt man tropfenweise mit 100 *cc* Ammonpikratlösung, welche man darstellt durch Auflösen von 8 *g* Ammonpikrat, 0,075 *g* Guanidinpikrat und 5 *cc* Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 in 1 Liter Wasser. Diese Lösung stellt eine mit Guanidinpikrat gesättigte dar. Nach 6 bis 12 Stunden hat sich das pikrinsaure Guanidin ausgeschieden, man filtriert durch einen Gooch-Tiegel, wäscht mit der Ammonpikratlösung nach, saugt gut ab, trocknet bei 110° und wägt. Da wegen der Löslichkeit des Guanidinpikrats in Wasser zum Auswaschen Ammonpikratlösung verwendet werden muss, und infolge dessen sowohl Niederschlag als auch Filter etwas pikrinsaures Ammon aus der Waschflüssigkeit aufnehmen, so ist eine kleine Korrektur nötig, welche der Verfasser durch besondere Versuche feststellte. Er fand, dass die Menge des aufgenommenen Ammonpikrats im Niederschlag 1 % des letzteren, in der Asbestfüllung des Gooch-Tiegels 2,4 bis 2,6 % des Asbestes beträgt.

Die Trennung von p- und m-Kresol führt Rud. Rütgers [3]) auf folgende, in erster Linie für fabrikatorische Zwecke bestimmte Weise aus: Das Kresolgemisch wird in der Wärme mit etwa dem zehnten Teil wasserfreier Oxalsäure versetzt; beim Abkühlen kristallisiert der Oxalsäureester des p-Kresols aus, welcher von der Flüssigkeit getrennt und mit Benzol gewaschen wird. Das m-Kresol wird nicht esterifiziert.

Der p-Oxalsäurekresylester, $C_6H_4(CH_3)O.COCOOH$, bildet farblose Kristalle, welche an der Luft beständig sind und in schönen Blättchen sublimieren. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther oder Eisessig, unlöslich in Benzol. Durch Wasser wird er leicht verseift

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 670.
2) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 461.
3) D. R. P. 137584; durch Journal of the chemical Society **88**, 479.

und spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser unter Zusatz von Benzol oder beim Destillieren im Dampfstrom.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, sintert der Ester bei 90° zusammen, wird durchscheinend bei 99° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 185—186°.

Statt der wasserfreien Oxalsäure lassen sich auch die trockenen sauren Oxalate verwenden[1]). Bei 100° gehen diese in die normalen Oxalate über, wirken dann als wasserentziehende Agenzien, indem sie sich mit dem Wasser verbinden, welches sich durch die Reaktion zwischen p-Kresol und der frei gewordenen Oxalsäure bildet, und verhindern dadurch gleichzeitig die Verseifung des Oxalsäureesters. Die Anwendung eines Vakuums wird auf diese Weise entbehrlich. Das Gemisch des p-Oxalsäureesters mit dem wasserhaltigen neutralen Oxalat wird von der Lösung, welche das m-Kresol enthält, abfiltriert und im Dampfstrom destilliert, wobei nur das p-Kresol übergeht.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Stärkebestimmung. O. Lietz[2]) verallgemeinert das von Mayrhofer[3]) zur Untersuchung von Würsten angegebene Verfahren. Je nach dem Stärkegehalt bringt man 2 bis 10 *g* der Substanz in einen etwa 500 *cc* fassenden Kolben, fügt 75 *cc* 5 prozentige alkoholische Kalilauge (aus 90 prozentigem Alkohol bereitet) hinzu und erhitzt damit bei aufgesetztem Steigrohr 20 Minuten lang unter leichtem Sieden des Alkohols.

Bei zellulosearmen Substanzen filtriert man den etwas erkalteten Inhalt durch eine mit Asbest belegte Siebplatte mit Hilfe der Saugpumpe ab, wäscht mit heissem 70 prozentigem Alkohol nach und bringt

[1]) D. R. P. 141421; durch The Journal of the chemical Society 83, 555.
[2]) Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 12, 153; durch Pharm. Centralhalle 44, 26.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift 38, 373.

den Rückstand mit dem leicht sich abhebenden Asbest in denselben Kolben zurück. Die an der Trichterwand haftenden Partikelchen werden ebenfalls in den Kolben zurückgespült. Man füllt nun auf 200 *cc* auf und invertiert unter Zusatz von 20 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 nach Sachsse, neutralisiert annähernd mit Kalilauge, so dass die Flüssigkeit schwach sauer ist, füllt auf 300 *cc* auf, bestimmt in 25 *cc* die Dextrose nach Allihn und rechnet dieselbe auf Stärke um.

Enthält die Substanz Zellulose in grösseren Mengen, so gibt man den Rückstand, der nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge verbleibt, gleichfalls in den Kolben zurück, fügt aber nunmehr 30 bis 60 *cc* 3 bis 5 prozentiger wässriger Kalilauge hinzu, bis alle Stärke in Lösung gegangen ist. Man füllt hierauf auf 400 *cc* auf, filtriert 200 *cc* ab, neutralisiert mit Salzsäure, invertiert nach Sachsse und verfährt im übrigen ebenso, wie zuvor beschrieben.

Die Biuretreaktion. A. Lidof[1]) hat beobachtet, dass die Violettfärbung einer mit Kupfersalzen versetzten, alkalischen Gelatinelösung beim Erhitzen im Lintner'schen Drucktopf verschwindet, und dass sich hierbei metallisches Kupfer ausscheidet. Ein Gleiches zeigt sich in der Kälte 10 bis 15 Stunden nach Zusatz von Formaldehyd. Der Niederschlag ist übrigens nicht reines Kupfer, sondern enthält 8 % organische Substanzen. Der Verfasser schliesst hieraus, dass es sich bei der Biuret-Reaktion um einen Übergang von Kupfer in kolloidalen Zustand handelt, eingeleitet durch eine Reduktion der Kupfersalze durch die Eiweisskörper. In der Tat ging eine blanke oxydfreie Kupferspirale beim Einlegen in eine alkalische Gelatinelösung teilweise mit violetter Farbe in Lösung.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Wachs. Anstatt bei der bekannten Methode von Hager[2]) kleine Kügelchen durch Eintropfen geschmolzenen Wachses in eine 1,5 bis 2 *cm* hohe Schicht von 60 bis 90 prozentigem Alkohol herzustellen, hält S. Fokin[3]) folgendes Verfahren für vorteilhafter. Man schneidet aus dem Innern des zu untersuchenden Stückes Wachs mit dem Messer Würfel, kantet die Ecken ab und formt nach dem Erwärmen in 40 bis 45° heissem Wasser mit der Hand Kugeln. Eine ganz regelmäfsige Form ist nicht nötig,

---

1) Journal d. russischen physik.-chem. Gesellsch. **31**, 571; durch Chem. News **82**, 12.

2) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 239.

3) Westn. shirow. weschtsch. **3**, 97; durch Chemiker-Zeitung **26**, R. 154.

doch müssen die Flächen glatt sein, der Durchmesser der Kugeln soll 1 bis 2 *cm* betragen. Vor der Bestimmung müssen die Kugeln 2 bis 3 Stunden abkühlen und werden dann in zirka $^1/_2$ Liter Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,95 bis 0,97 (26 bis 41 Volumprozente) gebracht, was für die Verdünnung oder Verstärkung des Alkohols am bequemsten ist.

Bestimmung des Schwefels in Naphta. A. Lidof[1]) löst 1 *g* Naphta in reinem Äther und mischt diese Lösung im Mörser mit 17 *g* Kaliumnitrat und 13 *g* Natriumkarbonat. Nachdem der Äther verdunstet ist, wird die Mischung portionsweise in einen grossen, rotglühenden Platintiegel von 250 bis 300 *cc* Fassungsraum eingetragen. In der Schmelze bestimmt man die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Baryumchlorid.

Über den Einfluss des Wismuts auf die Silberbestimmung mittels der Tiegelprobe. Beim Probieren von Bleierzen, die Wismut enthalten, geht letzteres quantitativ in den Bleiregulus, und es entsteht die Frage, ob diese Verunreinigung die Genauigkeit einer nachfolgenden Silberbestimmung beeinflusst. K. Sander[2]) stellte hierüber Versuche an, indem er Legierungen von Blei und Wismut, die 1 bis 7,5 Teile des letzteren Metalls auf 100 Teile Blei enthielten, bestimmte Mengen (0,20 bis 0,33 %) Silber zusetzte und diese neben entsprechenden wismutfreien Beschickungen kupellierte. Die Silberverluste betrugen — mit Ausschluss zweier Versuche, bei denen absichtlich heiss getrieben wurde — im Mittel ohne Wismut 3,27 %, mit Wismut 3,17 %. Die erhaltenen Silberkörner enthielten höchstens Spuren von Wismut. Dieses ist also in den Mengen, in denen es in Bleierzen vorkommt, ohne Einfluss auf die Genauigkeit der Silberbestimmung.

Zur Chlorbestimmung im Chlorkalk und in desinfizierten Abwassern bediente man sich bisher häufig einer von R. Wagner[3]) herrührenden Methode, bei welcher die zu prüfende chlorhaltige Flüssigkeit mit Jodkalium versetzt, mit Salzsäure schwach angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird. Bei der Prüfung desinfizierter Abwasser und Schmutzwasser versagt nach R. Schultz[4]) dieses Verfahren, da die hier fast niemals fehlenden Eisenoxydsalze und

1) Journal d. russischen physik.-chem. Gesellsch. **31**, 567; durch Chem. News **82**, 12.

2) Berg- u. hüttenmännische Zeitung **62**, 81.

3) Vergl. diese Zeitschrift **4**, 223.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1903, S. 833.

Chlorate Jod aus der sauren Jodkaliumlösung in Freiheit setzen und eine Erhöhung des Resultates bedingen. Eisensalze finden sich in den Abwassern, besonders grösserer Städte, in Form von Eisensulfid und von Ferrobikarbonat und werden bei der Chlorkalkdesinfektion oxydiert. Andererseits setzt die an sich indifferente Kohlensäure, welche in Abwassern niemals fehlt, bei der Desinfektion aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure in Freiheit, die sich bei Gegenwart von Karbonaten zu Chlorsäure, beziehungsweise Calciumchlorat, umsetzt.

Da auch im Chlorkalk Eisenoxyd und Calciumchlorat bis zu 0,25 % vorkommen, so ist auch hier die Bestimmung des wirksamen Chlors nach der genannten Methode mit einem entsprechenden kleinen Fehler behaftet.

Schultz hat nun gefunden, dass beide Fehlerquellen vermieden werden, wenn man sich zum Ansäuern statt der starken Salzsäure der schwächeren Essigsäure bedient[1]). Eine Chlorkalkanalyse wird nach ihm in folgender Weise ausgeführt. 5 *g* Chlorkalk werden genau abgewogen, in einer Porzellanreibschale mit zirka 5 *cc* destilliertem Wasser angerieben und in einem 1 *l*-Messkolben zur Marke aufgefüllt. 100 *cc* dieser Lösung werden mit 25 *cc* 5 prozentiger Jodkaliumlösung und mit 25 *cc* 50 prozentiger Essigsäure versetzt. Man titriert nun mit einer Natriumthiosulfatlösung, von der 1 *cc* 0,005 *g* Chlor entspricht, bis zur schwachen Gelbfärbung und sodann nach Zusatz von Stärkelösung mit einer zehnmal schwächeren Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Säuert man jetzt mit 20 *cc* konzentrierter Salzsäure an, so tritt wieder Bläuung ein, und titriert man jetzt abermals aus, so gibt der erneute Verbrauch an Natriumthiosulfat ein Mafs für den Gehalt an Chlorat und Eisenoxyd.

Für die Untersuchung mit Chlorkalk desinfizierter Abwasser bedient sich der Verfasser je 100 *cc* Wassers, denen er 5 *cc* Jodkaliumlösung und 2 *cc* Essigsäure hinzufügt. Die Titrierung erfolgt mit einer Thiosulfatlösung, von der 1 *cc* 0,0005 *g* Chlor entspricht. Stark verunreinigte Abwasser, beziehungsweise solche mit färbenden Verunreinigungen, titriert man auf Farbengleichheit. Die Titration gilt als beendet, wenn 5 Minuten nach Eintritt der Entfärbung, beziehungsweise der Farbengleichheit, kein Farbenrückschlag mehr stattfindet.

---

[1]) Für das Eisenoxyd war das schon durch G. Topf (diese Zeitschrift **26**, 296) als „länger bekannt" angegeben worden.

Der Verbrauch an Chlor, den die Abwasser beim Desinfizieren mit Chlorkalk erkennen lassen, steht in Beziehung zu ihrer Oxydierbarkeit mit Kaliumpermanganat.

Der Verfasser erhofft von seiner Methode noch einen bestimmten praktischen Nutzen. Da bei einer gewissen Menge wirksamen Chlors alle pathogenen, nicht sporenbildenden Bakterien abgetötet sind, wird die Möglichkeit eröffnet, mittels Bestimmung des restierenden Chlors die ausreichende Wirkung einer Chlorkalkdesinfektion nachweisen zu können, und zwar viel rascher und einfacher als durch eine bakteriologische Prüfung.

Als Reagens auf Holzstoff in Papier benutzt A. Kaiser[1]) »Amyl-Schwefelsäure«. Dieselbe wird dargestellt, indem man gleiche Raumteile von furfurolfreiem Amylalkohol (Isobutylkarbinol) und konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade auf 90^{0} erwärmt, bis gelinde Gasentwicklung eintritt, und das schwach rotgelb gefärbte Reaktionsgemisch abkühlt. Beim Betupfen von holzstoffhaltigem Papier erhält man je nach der Menge des darin enthaltenen Holzstoffs rote, violette, beziehungsweise intensiv indigblaue, Färbungen. Beschleunigt werden die Farben-Reaktionen durch Aufblasen von Luft und gelindes Erwärmen. Sie sind auf die Einwirkung des aus dem Holzstoff beim Behandeln mit »Amyl-Schwefelsäure« entstehenden Furfurols auf diese selbst zurückzuführen. Das Reagens hat den Vorzug, je nach dem Farbenton einen Schluss auf die Quantität des vorhandenen Holzstoffs zuzulassen.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung der Balsame und Harze berichte ich im Anschluss an mein letztes Referat (S. 582) weiter.

Über das Olibanum hat Halbey[2]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, von der ich hier jedoch nur die wesentlichsten Ergebnisse mitteilen kann. Die Zusammensetzung des Olibanums ist nach den Resultaten des Verfassers die folgende:

---

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, 335.

[2]) Archiv d. Pharmazie **236**, 487.

Alkohollösliche Bestandteile 72 %	Freie Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$		33 %
	Boswellinsäure in Esterbindung		1,5 »
	Olibanoresen		33 »
	ätherisches Öl	Pinen, Dipenten, Phellandren, Cadinen	4—7 »
	Bitterstoff		0,5 »
In Alkohol unlöslich 28 %	Gummi	Arabinsäure, Kalk, Magnesia	20 »
	Bassorin		6—8 »
	Pflanzenreste		2—4 »

Halbey hat ferner das Verhalten von Harzbestandteilen gegenüber den Cholesterinreaktionen untersucht und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Ich muss hinsichtlich derselben auf das Original verweisen.

Über Elemi und verwandte Harze, inklusive Protium-Almessega-Elemi berichtet Karl Dieterich[1]) in einer ausführlichen Abhandlung, auf die ich an dieser Stelle nur hinweisen kann, da sie sich in einem kurzen Auszuge nicht wiedergeben lässt.

Karl Dieterich[2]) macht ferner Vorschläge zur Prüfung und Wertbestimmung von Kolophonium. Die Untersuchung dieses Harzes soll man nach dem Verfasser in folgender Weise ausführen:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Man stellt sich Kochsalzlösungen vom spezifischen Gewicht 1,070 bis 1,085 bei 15° her. In diese Lösungen bringt man bei derselben Temperatur der Reihe nach einige Stückchen des zu untersuchenden Harzes. Dieselben haben das spezifische Gewicht derjenigen Lösung, in welcher sie in der Schwebe bleiben. Bei der Auswahl der Stückchen hat man sorgfältig darauf zu achten, dass sie keine Risse und Luftblasen oder Verunreinigungen enthalten.

2. Säurezahl durch Rücktitration. 1 *g* Kolophonium übergiesst man mit 25 *cc* $^1/_2$-normal alkoholischer Kalilauge, lässt zwei Stunden (jedenfalls bis alles gelöst ist) verschlossen stehen und titriert mit

---

1) Pharm. Zeitung 1899 No. 77; vom Verfasser eingesandt.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie **11**, 915; vom Verfasser eingesandt.

$^1/_2$-normal Schwefelsäure zurück. Die Menge der Kubikzentimeter Kalilauge, welche gebunden wurde, gibt mit 28 multipliziert die Säurezahl. Ein Wasserzusatz ist unter allen Umständen zu vermeiden.

3. Anforderungen und Grenzwerte. Das Kolophonium sei möglichst hell und gebe mit Wasser ausgekocht beim Versetzen des wässerigen Filtrates mit Eisenchlorid eine möglichst schwache Farbenreaktion.

Das Kolophonium sei fast aschefrei (ohne wägbaren Rückstand) und sei völlig löslich in Alkohol, Terpentinöl, ätherischen Ölen, Azeton, Äther, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff; teilweise löslich in Benzin, Petroleum und Petroläther, jedoch überschreite der in Petroläther unlösliche Rückstand 7 % nicht.

Die Säurezahl (wie oben bestimmt) schwanke zwischen rund 145 bis 185, das spezifische Gewicht schwanke zwischen 1,045 bis 1,085.

Weitere Bestimmungen sind zur Beurteilung des Kolophoniums nicht nötig, wenn dasselbe ausserdem den angegebenen physikalischen Eigenschaften entspricht.

Über die Untersuchung von Kolophonium bemerkt Karl Dieterich[1]) ferner, dass seine Forderung, Kolophonium solle sich bis auf einen Rückstand von höchstens 7 % in Petroläther lösen, unrichtig gegriffen ist, denn im Laufe der Zeit hat der Verfasser Gelegenheit gehabt, eine grössere Anzahl alter Muster von Kolophonium zu untersuchen, die gelegentlich einen hohen (bis 50 %) in Petroläther unlöslichen Rückstand hinterliessen. Bei der Bestimmung der Säurezahl bevorzugt der Verfasser die Rücktitration, und zwar unter Anwendung von alkoholischer Kalilauge; bei der direkten Titration mit alkoholischer Kalilauge erhält man etwas niedrigere Zahlen als bei der Rücktitration; mit wässeriger Kalilauge erhält man immer niedrigere Werte, weil das Wasser die Harzseife zerlegt und wieder Alkali abspaltet.

W. Fahrion[2]) kritisiert die von Karl Dieterich gemachten Angaben, worauf ich hiermit hinweise, ebenso wie auf die übrige an dieser Stelle erwähnte Polemik beider Autoren.

Über Cativo-Balsam macht G. Weigel[3]) Mitteilung. Der genannte Balsam ist zuerst von Holmes und Umney beschrieben und untersucht worden. Nach Holmes stammt der Balsam von Prioria copaifera

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **11**, 1105.

2) Daselbst **11**, 1167.

3) Pharm. Centralhalle **44**, 147.

ab. Umney hat die Droge eingehend untersucht und beschreibt sie als eine gelblichbraune, halbfeste Masse von eigentümlichem, unangenehmem Geruch; sie besteht hauptsächlich aus saurem Harz, welches kleine Mengen einer öligen Substanz enthält, und ist in Weingeist von 90 % nicht, wohl aber in Äther völlig löslich. Unter dem Mikroskop zeigte sich eine Art von Emulsion, mit kleinen Öltröpfchen vermischt.

In Wasser ist das Harz unlöslich, Alkohol von 90 % löst davon bis zu 83,5 %. Filtriert man die alkoholische Lösung und verjagt den Alkohol, so bleibt ein gelbbraunes, zähes, durchsichtiges Harz zurück. Bei der Analyse erhielt Umney folgende Zahlen:

Flüchtige Substanz und Feuchtigkeit . .	6,5	%
Asche	1,54	«
Säurezahl	126,5	«
Esterzahl . . . . , ...	27,2	«
Verseifungszahl	153,7	«

G. Weigel erhielt bei der Untersuchung dieses Balsames folgende Werte:

An Alkali gehende Harzsäuren . .	etwa	75—80	%
Unverseifbare Bestandteile . . .	«	13	«
Ätherisches Öl	«	2	«
Feuchtigkeit und Verunreinigungen	«	3	«

Die Säure-Ester- und Verseifungszahlen stimmten mit den von Umney gefundenen gut überein.

Giesst man die wässerige Lösung der an Alkali gebundenen Harzsäuren in angesäuertes Wasser, so scheiden sie sich als weisslich gelbe, zähe Masse aus; der unverseifbare Bestandteil ist gleichfalls zäh und von gelbbrauner Farbe.

Zum Nachweise von Santonin empfiehlt P. Pain[1]) den Spiritus ätheris nitrosi. Man versetzt einige Satoninkristalle mit 2 bis 3 *cc* Spiritus ätheris nitrosi und einigen Tropfen Kalilauge, wobei eine Rosafärbung auftritt. Aloïn und Resorzin sollen schon mit dem erwähnten Reagens allein eine Rotfärbung, Thymol eine dunkelgelbe Färbung geben.

Zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts in Verbandstoffen empfiehlt G. Frerichs[2]) folgende Methode. Der Verfasser bedient sich

[1]) Pharm. Journ. [4], **13**, 131; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 327.

[2]) Apotheker-Zeitung **15**, 859; durch Chem. Centralblatt **72**, I, 277.



der Umsetzung von frisch gefälltem Schwefelwismut mit Silbernitrat, welche quantitativ im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$6\,AgNO_3 + Bi_2S_3 = 3\,Ag_2S + 2\,Bi(NO_3)_3.$$

Zur Ausführung des Versuches fällt man das Wismut aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht mit Wasser völlig aus, bringt Niederschlag und Filter in einen Messzylinder von 100 *cc*, gibt einen Überschuss von $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung und 10 *cc* verdünnte Salpetersäure zu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt kurze Zeit kräftig durch, filtriert und titriert 50 *cc* des Filtrates nach Volhard. 1 *cc* der $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,00693 *g* Bi und 0,00773 *g* Bi_2O_3. Nach der Beobachtung des Verfassers scheint auch bei der grössten Anzahl der übrigen Schwefelmetalle die Umsetzung mit Silbernitrat in analoger Weise quantitativ zu verlaufen, wie sie oben für Schwefelwismut und Silbernitrat besprochen ist, so dass man diese Methode vielleicht ganz allgemein auch für die Bestimmung anderer Schwermetalle anwenden könnte.

Über den Colchicingehalt der Samen von Colchicum autumnale hat H. Blau[1]) eine interessante Arbeit veröffentlicht.

Der Verfasser sucht durch eine Reihe von Versuchen die bisher noch streitige Frage nach dem Sitz des Alkaloides in den Samen der genannten Droge zu klären.

Die meisten Arzneibücher scheinen anzunehmen, dass das Alkaloid seinen Sitz im Samen habe, dagegen nehmen Hübler[2]), Hertel[3]), Zeisel[4]), Kremel[5]) und andere Forscher an, dass das Alkaloid sich ausschliesslich in den Samenschalen vorfindet, und dass deshalb ein Zerkleinern des Samens vor der Extraktion unnötig sei. Blau hat nun durch Abfeilen von etwa 2500 Samen 10 *g* Samenschalen gesammelt und dieses vollkommen einwandfreie Material zu seinen Versuchen benutzt.

Zur Isolierung des Colchicins hat der Verfasser folgendes Verfahren angewandt: Man erhitzt das Material mit der dreifachen Menge Alkohol von 90 $^0/_0$ drei Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler, destil-

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 1903, S. 1067; durch Pharm. Centralhalle **45**, 39.

[2]) Archiv d. Pharmazie 1865, S. 193.

[3]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **20**, 245.

[4]) Monatshefte f. Chemie 1887, S. 557.

[5]) Chemiker-Zeitung 1887, S. 24.

liert nach dem Erkalten und Filtrieren den Alkohol ab, nimmt den Destillationsrückstand mit kaltem Wasser auf und lässt längere Zeit stehen, Diese Lösung befreit man durch Filtrieren von Harz und Öl, schüttelt sie viermal mit Chloroform aus, dampft die Auszüge ein und behandelt sie nochmals in derselben Weise. Die alsdann nach dem Verdampfen des Chlorforms hinterbleibende Chloroform-Colchicinverbindung zerlegt man mittels Wassers und wägt nach dem Trocknen. Auf die angegebene Weise vermeidet man die Umsetzung des amorphen Colchicins in das kristallisierte Colchiceïn, die stets eintritt, wenn man zur Extraktion säurehaltigen Alkohol anwendet.

Zur Identifizierung des Colchicins empfiehlt Blau als sicherste Reaktion die von Dragendorff angegebene: Zusatz von Salpetersäure bewirkt dunkelviolette Färbung, die beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht und sich mit Kalilauge in Ziegelrot abändert.

Folgende Werte hat der Verfasser bei seinen Analysen erhalten:

Gesamtgehalt der Samen an Alkaloid . . .	0,379 %
Alkaloidgehalt der abgefeilten Samenschalen .	0,377 «
Alkaloidgehalt von ein Jahr altem Samen . .	0,504 «
Alkaloidgehalt von 20 Jahre altem Samen, der nicht sorgfältig gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt war	0,180 «
Alkaloidgehalt von über 30 Jahre altem Samen, der in gut verschlossenem Gefäss aufbewahrt war	0,202 «
Alkaloidgehalt von über 20 Jahre altem, in innen mit Blech verkleideter Holzbüchse aufwahrtem Samen	0,2108 «

Ein Nachdunkeln von Tinktura und Vinum Colchici erklärt Blau durch Bildung von Colchicoresin, die bei längerem Aufbewahren stets eintritt und natürlich den Alkaloidgehalt vermindert.

Die Gesamtergebnisse von den Untersuchungen Blau's lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen:

1. Das Colchicin hat in den Samen seinen Sitz ausschliesslich in der braunen Samenschale. Ein Zerkleinern der Samen ist daher zur Darstellung der offizinellen Präparate wie des Colchicins nicht nötig.

2. Alte Samen enthalten selbst bei nicht vollkommen zweckmäfsiger Aufbewahrung noch reichlich Colchicin, weshalb von einer jährlichen Erneuerung abgesehen werden kann.

3. Das Colchicin lässt sich aus den Samen durch 85 prozentigen Alkohol im heissen Wasserbade in 3 bis 4 Stunden vollkommen ausziehen.

4. Zur Bereitung der Tinktur empfiehlt sich die Verwendung einer einheitlichen Temperatur, als welche die des siedenden Wasserbades in Vorschlag zu bringen wäre.

Bredemann[1]) hat die bisher bekannten Methoden der Bestimmung des Colchicins in Semen Colchici einer kritischen Prüfung unterzogen und nach einer verbesserten Methode wesentlich höhere Zahlen erhalten.

Als gänzlich unbrauchbar zur quantitativen Bestimmung des Colchicins bezeichnet der Verfasser die Ausfällungsmethoden. Die zuverlässigsten Resultate erhielt Bredemann mit dem von ihm modifizierten Verfahren von Katz. Katz bedient sich zur Entfernung des fetten Öles eines kleinen Stückchens Paraffin, welches, mit dem Rückstande des alkoholischen Auszuges, nachdem derselbe mit Wasser und verdünnter Essigsäure aufgenommen ist, erwärmt, mit dem Öl zusammenschmilzt und nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt. Das Filtrat schüttelt man mit Chloroform aus, behandelt den Verdunstungsrückstand des Chloroformauszuges mit etwas Wasser, trocknet und wägt, Nach den Beobachtungen von Bredemann entsteht hier dadurch ein Fehler, dass Colchicin in Wasser löslich ist und deshalb nicht vollständig in das Chloroform übergeht. Nach den Erfahrungen von Linde kann man dies vermeiden, wenn man das Alkaloid aussalzt, das heisst wenn man die wässerige Lösung mit Salz sättigt.

Unter Berücksichtigung der oben angeführfen Tatsachen gibt Bredemann nun folgendes Verfahren zur Bestimmung des Colchicins an: 50 *g* des alkoholischen Auszuges dampft man auf 20 *g* ein, fügt alsdann 0,5 *g* festes Paraffin und 20 *g* Wasser zu und erwärmt weiter bis zum Schmelzen des Paroffins und bis zur völligen Verjagung des Alkohols, so dass 10 bis 15 *g* zurückbleiben. Nach dem vollständigen Erkalten filtriert man die Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter von dem oben schwimmenden festen Kuchen, welcher aus Paraffin und fettem Öl besteht, ab. Den Paraffinkuchen erwärmt man auf dem Wasserbade mit 10 *g* Wasser und 1 *g* Essigsäure bis zum Schmelzen des Kuchens, filtriert die Flüssigkeit nach dem Erkalten durch dasselbe

[1]) Pharm. Centralhalle **45**, 40.

Filter und wäscht Schale, Kuchen und Filter gut aus. Die vereinigten blanken Filtrate versetzt man im Schütteltrichter mit so viel Chlornatrium, dass eine gesättigte Lösung entsteht und noch eine geringe Menge Salz ungelöst bleibt. Alsdann schüttelt man zuerst mit 20 *cc* und dann mit je 10 *cc* Chloroform aus, bis einige Tropfen der wässerigen Colchicinlösung, vorsichtig an der Seite eines Reagensglases zu einer $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung gebracht, an der Berührungsstelle nur noch höchstens eine ganz schwache Trübung hervorrufen. Die Chloroformausschüttelungen filtriert man durch ein kleines, mit Chloroform getränktes Filter in ein Becherglas, verdunstet das Chloroform, zerlegt das zurückbleibende Colchicin-Chloroform mit wenig Wasser, filtriert wenn nötig, verdunstet das Wasser und trocknet über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht.

Bredemann fand bei der Untersuchung von 7 Samenproben bis zu 1,34 $^0/_0$, in 5 Proben von Zwiebeln bis zu 0,62 $^0/_0$ Colchicin. Frische Blüten ergaben (66,6 $^0/_0$ Feuchtigkeit) 0,6 $^0/_0$, getrocknete 1,8 $^0/_0$; frische Zwiebeln (69 $^0/_0$ Feuchtigkeit) 0,19 $^0/_0$ und frische, unreife Samen (85,7 $^0/_0$ Feuchtigkeit) 0,03 $^0/_0$ Colchicin. Der Gehalt der Samen an Colchicin wurde bisher zu 0,2 bis 0,6 $^0/_0$ angegeben, der der Zwiebelknollen zu 0,08 bis 0,2 $^0/_0$.

Bredemann hat ferner noch Versuche über die beste Extraktionsmethode angestellt; ob man 60- oder 90prozentigen Alkohol anwendet, ist danach von keinem Belang für die Ausbeute; dagegen zeigte sich, dass gepulverte Samen besser ausgezogen werden als ganze. Dies beruht vermutlich darauf, dass das Lösungsmittel leichter in die zertrümmerten Zellenreihen der Samenschale eindringen kann.

Pauchand[1]) veröffentlicht eine vereinfachte Methode der Colchicinbestimmung. Man zieht die gepulverten Samen mit Chloroform, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, aus, filtriert einen aliquoten Teil ab und bringt ihn durch Abdestillieren zur Trockne. Den Rückstand löst man in Chloroform und Äther und fällt das Alkaloid mittels Petroläthers aus. Man sammelt das Alkaloid auf einem Filter, spült mit Petroläther ab, löst nochmals in warmem Chloroform und behandelt es weiter wie oben angegeben. Schliesslich sammelt man das Colchicin auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt. Pauchand erhielt etwas über 0,6 $^0/_0$ Ausbeute; nach Bredemann's Beobachtungen ist

1) Pharm. Centralhalle **45**, 41.



das Colchicin in Petroläther löslich, vielleicht erklärt sich aus diesem Umstande das niedrige Resultat Pauchand's gegenüber dem hohen Bredemann's.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Zur Erkennung des Cholesterins verwendet Denigès[1]) eine Kombination der Liebermann'schen und der Salkowski'schen Reaktion. Löst man etwas Cholesterin in Chloroform und versetzt die Lösung mit der Hälfte ihres Volums Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,76), so erhält man in der Schwefelsäureschicht grüne Fluoreszenz, in der Chloroformlösung blutrote, kirschrote dann purpurne Färbung Fügt man nun zu der Chloroformschicht je nach der Färbung 1—5 Tropfen Essigsäureanhydrid, so tritt eine prächtige, karminrote Färbung des Chloroforms, eine blutrote der Schwefelsäure auf, doch sind die Färbungen, wie das Spektrum zeigt, mit denen der Liebermann'schen Reaktion nicht identisch. Die Reaktion soll noch 0,02 *mg* Cholesterin, die in 1 *cc* Chloroform gelöst sind, erkennen lassen.

Eine neue Farbenreaktion des Cholesterins hat L. Tschuggern[2]) angegeben: Erwärmt man eine Lösung von Cholesterin in Eisessig mit Azetylchlorid und Chlorzink, so tritt rosa bis rote Färbung mit grünlich-gelber Fluoreszenz auf, am stärksten nach 5 Minuten langem Kochen. Die Reaktion tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 80000 auf, ist aso empfindlicher als die von Liebermann.

Zur Bestimmung freier und gebundener Salzsäure im Mageninhalt verwendet C. S. Fischer[3]) eine Kombination der Methoden von Töpfer, Honigmann, v. Noorden, Cohnheim und Krieger. An dieser Stelle kann darauf nur kurz hingewiesen werden.

[1]) Bull. de la soc. de Pharmacie de Bordeaux 1903.
[2]) Centralblatt f. Physiol. **16**, 757.
[3]) American Journal of med. Scienc. 1903.

Autorenregister.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

Weinstatistik für Deutschland.

XIII.

Nach längerer Pause erfolgt noch einmal eine Veröffentlichung der Weinstatistikkommission in dieser Zeitschrift.

Der Grund dieser Unterbrechung ist darin zu erblicken, dass seit dem Erscheinen der letzten Publikation das neue Weingesetz erlassen wurde und im Anschluss daran sich eine Neugestaltung der amtlichen Weinstatistik, beziehungsweise der sie bearbeitenden Kommission vollzog[1]). Hierdurch erschien auf die Dauer eine daneben hergehende Arbeit der freiwillig zusammengetretenen Kommission, deren Veröffentlichungen an dieser Stelle erschienen, überflüssig und unmöglich. Die völlige Klärung der eben erwähnten Verhältnisse sollte abgewartet werden, ehe die letzte Mitteilung der freiwilligen Kommission erschien. Dadurch gelangt allerdings das nachfolgend mitgeteilte Tabellenmaterial erst später als beabsichtigt zum Abdruck, aber da der Wert dieser Tabellen ja nach dem ganzen Plan dieser Statistik nicht nur ein vorübergehender ist, mögen sie unverkürzt folgen, damit in der Reihe der ausführlichen Tabellen dieser eine Jahrgang nicht fehlt. Denselben sei aber beim Abschluss dieser Mitteilungen ein Rückblick auf die Entstehung und Wirksamkeit der freiwilligen Kommission für Weinstatistik vorausgeschickt.

Wie in dieser Zeitschrift **27**, 729 mitgeteilt ist, entstammt die Idee zu einer gemeinsamen Bearbeitung der Frage nach der Zusammensetzung deutscher Moste und Weine aus verschiedenen Jahrgängen und Weinbaugebieten, in verschiedenen Lagen und unter verschiedenen Bedingungen den Kreisen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. Schon auf der vierten Versammlung dieses Vereins im Jahre 1885 wurde die erste Anregung

---

[1]) Vergl. hierzu Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **20**, 155; **22**, 1 u. 110.

hierzu gegeben. Der Vorsitzende der freien Vereinigung ist stets auch der Vorsitzende der Weinstatistikkommission gewesen und mit der Umwandlung der bayerischen Vereinigung in die freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker fällt auch im wesentlichen das Ende der statistischen Arbeiten der Kommission zusammen, welche sich nunmehr in eine »Kommission für Weinchemie« der neuen Vereinigung umgewandelt hat.

Wie die von der bayerischen Vereinigung ausgehende Arbeit sich auf ganz Deutschland erstreckte, so umfasste auch die Kommission nicht nur Mitglieder der bayerischen Vereinigung. Immerhin aber gehörten die meisten Mitarbeiter an der Statistik ihren Kreisen an.

Das Resultat der Arbeiten stellt sich zunächst dar als eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnis über die Zusammensetzung unserer deutschen Moste und Weine, es bietet eine ungleich viel breitere Grundlage als sie bei Beginn dieser Arbeiten in den Abhandlungen von Nessler und Barth, Neubauer, R. Fresenius und Borgmann, Kayser und anderen vorlagen. In welcher Weise es zu einheitlichen Ergebnissen verarbeitet werden kann, zeigt die zusammenfassende Arbeit von Barth[1]) betreffend die ersten 4 dieser Veröffentlichungen. Dass die Tabellen trotz ihrem Umfang kein völlig erschöpfendes Bild liefern, dass sie namentlich nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse der Handelsweine übertragen werden können, schon deshalb, weil überwiegend noch nicht fertige Jungweine untersucht wurden, ist schon wiederholt hervorgehoben worden. Hier sei nur nochmals betont, dass man die »durchschnittliche Zusammensetzung« der Weine eines bestimmten Jahrgangs und eines bestimmten Gebietes aus einer solchen Statistik nicht ableiten kann.

Neben dieser reinen Statistik-Arbeit hat aber die Kommission weiterhin auch gemeinsam die Methodik der Weinuntersuchung ausgebaut und die Normen zur Beurteilung der Weine auf Grund der Analyse vermehrt, unter Verwertung der gesammelten Erfahrungen berichtigt und näher präzisiert. In dieser Hinsicht sei auf die Veröffentlichungen IV—X[2]) verwiesen.

Auf diese Weise ist es gelungen, Grundlagen zu schaffen, welche sowohl bei der Bearbeitung der amtlichen Anweisung zur Untersuchung

---

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 129.

[2]) Ebenda **30**, 533; **31**, 607; **32**, 647; **33**, 629; **34**, 649; **36**, 413; **37**, 597.

des Weines [1]), als auch bei der Vorbereitung für die Weingesetze vom Jahre 1892 [2]) und 1901 [3]), sowie die darauf bezüglichen Bundesratsbeschlüsse anerkanntermafsen von wesentlicher Bedeutung gewesen sind.

Ausser der eben dargelegten Tätigkeit, wie sie sich in den Abhandlungen in dieser Zeitschrift mitgeteilt findet, hat schliesslich die Kommission in den Zeiten der Beratung des neuen Weingesetzes es für ihre Pflicht gehalten, an mafsgebender Stelle auf eine Reihe von Punkten in den Entwürfen der Reichstagskommission hinzuweisen, welche nach der wissenschaftlichen Kenntnis und der praktischen Erfahrung der Kommissiousmitglieder auf önologischem Gebiete verbesserungsbedürftig seien. Sie hatte auch die Genugtuung, in einigen wesentlichen Punkten ihren Standpunkt anerkannt zu sehen. Da aber, wo es nicht geschah, haben die vorausgesagten Schwierigkeiten sich bei der Handhabung des Weingesetzes meist auch in der Praxis ergeben.

Nach den geschilderten Verhältnissen ist gewissermafsen von selbst ein natürlicher Abschluss für die Tätigkeit der freiwilligen Kommission gekommen und sie darf diese in dem Bewusstsein beenden, die Aufgabe, welche sie sich beim Beginn ihrer Arbeiten stellte, im wesentlichen gelöst und auch über dieses Ziel hinaus den Ausbau der Oenochemie wesentlich gefördert zu haben.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten Beiträge aus den Weinbaugebieten:

Rheinhessen, Bergstrasse inkl. **Odenwald, Rhein-** und **Maingau, Baden, Württemberg** und **Unterfranken.**

[1]) Diese Zeitschrift **85**, A. V. u. E. *5*.
[2]) Ebenda **81**, A. V. u. E. *21*.
[3]) Ebenda **40**, A. V. u. E. *13*, *19*, *23*.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

A. Moste. (Prof. Dr. Mayrhofer.) ***Jahrgang 1899.***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Krank	Zeit der Lese	Spez. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
1	Alsheim		—	Östreicher	Faule Trauben	Anf. Nov.	72,0	10,8
2	„	—	—	—	—	—	86,0	13,1
3	Alt	—	—	—	—	Ende Okt.	76,7	10,8
4	Bingen	Mainzerweg	—	Weiss	—	19. Okt.	85,0	11,5
5	„	Mittelpfad	—	„	—	21. „	102,0	10,6
6	„	Schwätzersheim	—	„	—	21. „	85,0	11,4
7	„	Mittelpfad	—	„	—	21. „	94,0	10,4
8	„	Rochusweg	—	„	—	22. „	93,0	10,4
9	„	„	—	„	—	22. „	94,0	11,3
10	„	Brück-Eisel	—	„	—	24. „	96,0	11,5
11	„	Ohligberg	—	„	—	24. „	91,0	11,3
12	„	Kempterberg	—	„	—	25. „ [1]	69,0	17,2
13	„	Rochusberg	—	„	—	25. „	90,0	10,5
14	Bingerbrück	Mühle	—	„	—	20. „	90,0	12,5
15	„	Langgewann	—	„	—	20. „	77,0	12,6
16	Bodenheim	Oberer Weitrand	Gute Lage	Östreicher	—	Mitte „	92,2	9,8
17	„	Kahlenberg	Beste Lage	—	—	„ „	94,6	9,6
18	Büdesheim	Scharlach	—	Riesling u. Östreicher	—	26. „	97,0	11,9
19	Dromersheim	—	—	Weiss	—	28. „	66,0	13,4
20	Elsheim	Rosengarten	Letten (gute Lage)	Gemischt	—	Ende „	78,1	10,9
21	„	Blum	Letten (sehr gute Lage)	„	—	„ „	76,3	12,7

22	Elsheim	Hieberg	Letten (gute Lage)	Östreicher	—	Ende Okt.	78,3	11,9
23	Essenheim	Kleiner Berg	Leichter Letten (mittel)	Gemischt	—	„ „	60,0	12,0
24	„	Reitenberg	Sehr gute Lage	„	—	„ „	73,3	9,8
25	„	Grosser Berg	Mittellage	„	—	„ „	71,5	14,6
26	„	„	Kies (tiefe Lage)	Riesling	—	„ „	60,5	14,8
27	„	Kleiner Berg	Letten (Mittellage)	Kleinberger	—	„ „	56,5	14,3
28	„	—	—	—	—	„ „	63,3	14,2
29	„	—	—	—	—	„ „	60,8	15,8
30	Gaualgesheim	—	—	—	—	26. „	76,0	13,0
31	„	—	—	Weiss	—	27. „	80,0	10,0
32	„	—	—	„	—	27. „	78,0	9,5
33	„	—	—	„	—	28. „	80,0	11,0
34	„	—	—	„	—	28. „	80,0	12,1
35	„	—	—	„	—	30. „	70,0	15,6
36	Gaubickelheim	Thalwies	Tonboden (mittel)	Östreicher	—	Ende „	84,2	9,0
37	„	Steinweg	Leichter Boden (geringe Lage)	„	—	„ „	78,8	11,8
38	„	Innerst	Tiefe Lage	„	—	„ „	78,0	10,0
39	Gensingen	—	—	Weiss	—	28. „	70,0	14,2
40	Gross-Winternheim	Steinkaut	steinig	Östreicher	—	Ende „	81,3	12,3
41	„	Häuserweg	—	„	—	„ „	79,3	13,0
42	„	Berg	Letten und Kies	„	—	„ „	70,3	18,0
43	„	Behlhäuser	—	„	—	„ „	81,3	11,2
44	Hahnheim	Moosberg	steiniger Kalkboden	„	—	„ „	76,8	13,7
45	„	Münchberg	Letten	„	—	„ „	77,3	10,4
46	„	Moebus Dachsberg	fett. Humus, lettig	„	—	„ „	71,3	12,9
47	„	Knopf	sandig-lettig	„	—	„ „	78,7	12,2

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

A. Moste. (Prof. Dr. Mayrhofer.) *Jahrgang 1899.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Krank	Zeit der Lese	Spez. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
48	Harxheim	Kieholl	Letten	Östreicher	—	Ende Okt.	75,5	14,4
49	„	Heuer	schwarzer Lehm	„	—	„ „	78,5	11,2
50	„	Lochsteig	Lehm	„	—	„ „	85,0	13,6
51	„	Kieholl	Letten	„	—	„ „	74,5	14,4
52	Laubenheim a. d. Nahe	—	—	Weiss	—	28. „	80,2	11,6
53	Mommenheim	Osterberg	Letten	Östreicher	—	Ende Okt.	86,5	8,9
54	„	Kloppberg	schwarzer Letten	„	—	„ „	65,5	15,8
55	„	Hufweg	Lehm u. Letten	„	—	„ „	69,5	14,4
56	Münster bei Bingen	—	—	Weiss	—	28. „	90,0	11,9
57	„	—	—	„	—	28. „	82,0	10,8
58	„	—	—	„	—	28. „	78,0	11,5
59	Niederhilbersheim	—	—	„	—	30. „	67,0	20,8
60	Nieder-Olm	Diebzehnten	steiniger Lehm	Östreicher	—	Ende „	66,6	16,6
61	„	Kuh	Lehm (kiesig)	„	—	;; „	70,0	15,7
62	Ockenheim	—	—	Weiss	—	27. „	83,0	14,1
63	„	—	—	„	—	28. „	69,0	15,2
64	Partenheim	Kirschgarten	Grundboden	Östreicher	—	Ende „	67,8	15,2
65	„	Himmelberg	Letten	Kleinberger		„ „	69,7	18,2
66	„	Thal	Lehm			„ „	74,5	16,7

67	Sauer-Schwaben-heim	Löckern	Lehm (Mittellage)	Östreicher	—	Ende Okt.	70,4	15,7
68	"	Müller-Berg	kiesiger Boden (gute Lage)	"	—	" "	83,4	13,7
69	"	Westerberg	Ton (gute Lage)	"	—	" "	81,4	13,3
70	Selzen	Mörtel	schwerer Letten	"	—	" "	64,5	13,8
71	"	Götler	—	—	—	" "	71,0	11,7
72	Sörgenloch	Mohlborn	kiesiger Lehm	Östreicher	—	" "	70,7	14,8
73	"	Vorderberg	" "	"	—	" "	71,7	15,0
74	Sprendlingen	Gerutscht	Letten	"	—	" "	69,0	15,0
75	"	Vor der Lauglies, geringe Lage	gemischt, schwarze Erde	"	—	" "	71,0	14,2
76	"	Langgehlen.	Mergelboden (gute Lage)	"	—	" "	71,5	12,6
77	Stadecken	Horn	Ton (bessere Lage)	Riesling, Östreicher	—	" "	74,7	9,8
78	"	Muhl	Letten (mittl ")	Riesling u. Traminer	—	" "	77,7	10,9
79	"	Kleineberg	Lehm (geringe ")	Gemischt	—	" "	74,8	15,5
80	"	Grieck	Ton	Östreicher	—	" "	71,5	15,1
81	"	Spitzberg	Letten	Riesling, Östreicher	—	" "	88,0	11,0
82	Vendersheim	Guldenloch	"	Östreicher	—	" "	73,0	13,0
83	"	Platz	schwerer Boden	"	—	" "	66,0	15,0
84	"	Gagelkippen	Letten	"	—	" "	64,0	16,8
85	Wallertheim	Wiesberg	"	Kleinberg. u. Österr.	—	" "	72,0	12,3
86	"	Homberg	"	—	—	" "	70,4	12,3
87	Weinolsheim	—	—	—	—	" "	65,0	11,5
88	Wörrstadt	Desten	Letten (Mittellage)	Östreicher	—	" "	61,6	14,1
89	"	Thal	Leichter Ton	"	—	" "	68,4	13,4
90	Zotzenheim	Auf der Grün	Tonboden (mittl.)	"	—	" "	69,9	11,8
91	"	Viettrift	schwerer Boden	"	—	" "	70,6	9,5
92	"	Horn	Ton, Kalkstein	"	—	" "	72,6	14,6

Übersicht der 1899er Rheinhessischen Moste.

	Säure ‰	Mostgewicht
Maxima	20,8	102,0
Minima	8,9	56,5

Säure.

8–9	9–10	10–11	11–12	12–13	13–14	14–15	15–16	16–17	17–18	18–19	19–20	20–21	‰ Säure enthalten
2	8	12	17	13	9	16	9	3	2	—	—	1	von den untersuchten 92 Proben oder
2,2	8,7	13	18,4	14,1	9,8	17,4	9,8	3,3	2,2	—	—	1,1	in % derselben.

Mostgewicht.

55–60	60–65	65–70	70–75	75–80	80–85	85–90	90–95	95–100	100–105	Grade Oechsle.
2	7	16	21	20	11	6	6	2	1	besitzen von den untersuchten 92 Proben oder
2,2	7,6	17,4	22,8	21,7	11,9	6,5	6,5	2,2	1,1	in % derselben.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

B. Weine. **(Prof. Dr. Mayrhofer.)** ***Jahrgang 1899.***

Lfde. Nummer:	1	2	3	4
Gemarkung:	**Alsheim**	**Gaualgesheim**	**Gensingen**	**Gumbsheim**
Lage:	Hinterberg	Unterer Sand Steinert Judensand	—	Div. Lagen
Traubensorte:	Gemischt	Tokayer	—	Fast nur Östreicher
Bodenart:	—	Sandboden und steiniger Boden	Kiesboden	Letten u. Kies
Wurde künstlicher Dünger angewandt und welcher?	unbekannt	Latrine, Kuhmist, Torfdung, schwefelsaures Ammoniak	—	Nein
Waren d. Reben krank?	Verhältnismäßig gesund. Trauben noch nicht faul gewesen	Zieml. stark. Auftreten der Peronospora u. des Oidiums	—	Nein
Zeit der Lese:	Ende Oktober	25. Oktober	—	23. Oktober
Spez. Gewicht 15 °C.	0.9956	0,9945	0,9973	0,9967
Alkohol. Gewichts %	7,66	9,42	6,66	6,86
Extrakt %	2,26	2,66	2,26	2,08
Mineralbestandteile %	0,176	0,286	0,223	0,216
Freie Säuren %	0,660	0,510	0,555	0,607
Flüchtige Säuren %	0,050	0,055	0,045	0,036
Fixe freie Säuren %	0,597	0,440	0,498	0,562
Gesamt-Weinsäure %	0,187	0,120	0,173	0,180
Freie Weinsäure %	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
Glyzerin %	0,610	0,716	0,699	0,360
Zucker %	Spuren	0,151	0,076	Spuren
Polarisat. °W. 200 *mm* R.	+ 0	— 0,26	— 0,17	— 0,15
Chlornatrium %	0,007	0,002	0,013	0,002
100 Alkohol: Glyzerin	7,96	7,60	10,49	5,24
100 Extrakt: Asche	7,78	10,75	9,87	10,38
Säurefreier Extraktrest	1,60	2,15	1,71	1,47
Gesamt-Alkalinität Cc. $\frac{n}{1}$ Säure	2,0	2,9	2,6	2,6
Wasserl. Alkalinität Cc. $\frac{n}{1}$ Säure	0,8	1,3	1,3	1,1

Weinbaubezirk:

(Prof. Dr.

B. Weine.

Lfde. Nummer:	5	6	7	8
Gemarkung:	**Gumbsheim**	**Guntersblum**	**Hillesheim**	**Münster**
Lage:	Versch. Lagen	Auenthal	Mittlere Lage	unbekannt
Traubensorte:	Fast nur Östreicher	Gemischt	Gemischt	unbekannt
Bodenart:	Letten u. Kies	unbekannt	unbekannt	Kalk u. Schiefer
Wurde künstlicher Dünger angewandt und welcher?	Nein	unbekannt	unbekannt	unbekannt
Waren d. Reben krank?	Nein	Verhältnismäßig gesund. Noch nicht faul gewesen	Verhältnismäßig gesund. Trauben noch nicht faul gewesen	unbekannt
Zeit der Lese:	23. Oktober	Ende Oktober	Ende Oktober	unbekannt
Spez. Gewicht 15 °C.	0,9977	0,9949	0,9962	0,9967
Alkohol. Gewichts %	6,86	7,94	7,33	7,66
Extrakt %	2,38	2,19	2,36	2,47
Mineralbestandteile %	0,187	0,196	0,246	0,216
Freie Säuren %	0,975	0,690	0,555	0,615
Flüchtige Säuren %	0,028	0,068	0,056	0,047
Fixe freie Säuren %	0,940	0,604	0,474	0,556
Gesamt-Weinsäure %	0,206	0,202	0,153	0,195
Freie Weinsäure %	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
Glyzerin %	0,448	—	0,501	0,589
Zucker %	0,098	fehlt	fehlt	0,055
Polarisat.° W. 200 *mm* R.	± 0	— 0,15	— 0,18	— 0,07
Chlornatrium %	0,008	0,008	0,012	0,011
100 Alkohol: Glyzerin	6,52	—	6,83	7,69
100 Extrakt: Asche	7,85	8,95	10,42	8,74
Säurefreier Extraktrest	1,41	1,5	1,81	1,86
Gesamt-Alkalinität Cc. $\frac{n}{1}$ Säure	2,7	2,1	3,0	2,1
Wasserl. Alkalinität Cc. $\frac{n}{1}$ Säure	0,8	0,8	1,1	1,0

Rheinhessen.

Mayrhofer.)

Jahrgang 1899.

9	10	11	12	13
)ber-Ingelheim	Oppenheim	Oppenheim	Oppenheim	Osthofen
unbekannt	Schlossberg Hang (Ostlage)	Zuckerberg Südlage	Schlossberg, Reservoir, Südostlage	Keitel
unbekannt	Sylvaner (Östreicher)	Sylvaner (Östreicher)	Sylvaner (Oestreicher) mit etwas Traminer und Trollinger	gemischt
Kalk	leichter Lehmboden	Stark kalkhaltiger Lehmboden mit Kalkgeröll	Stark kalkhaltiger Lehmboden	unbekannt
unbekannt	Stallmist, Thomasmehl, Doppelsuperphosphat, schwefels. Kalimagnesia, schwefelsaures Ammoniak	Stallmist, Thomasmehl, Doppelsuperphosphat, schwefels. Kalimagnesia, schwefels. Ammoniak (Chilisalpeter)	Stallmist, Thomasmehl, Doppelsuperphosphat, schwefels. Kalimagnesia, schwefels. Ammoniak (Chilisalpeter)	unbekannt
unbekannt	Gänzlich gesund. Trauben etwa zur Hälfte faul (Botrytis)	Gänzlich gesund. Trauben etwa zur Hälfte faul (Botrytis)	Völlig gesund. Trauben nur sehr wenig faul	Verhältnismäßig gesund. Trauben noch nicht faul gewesen
unbekannt	23. u. 24. Okt.	24. u. 25. Okt.	26. Oktober	Ende Oktober
0,9971	0,9969	0,9960	0,9956	0,9963
6,99	6,34	8,07	7,73	7,80
2,24	2,33	2,57	2,40	2,47
0,191	0,242	0,268	0,209	0,249
0,870	0,555	0,480	0,533	0,623
0,055	0,038	0,043	0,038	0,048
0,801	0,508	0,426	0,485	0,462
0,315	0,214	0,150	0,217	0,187
0,030	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
0,446	0,587	0,681	0,715	0,578
0,048	fehlt	0,105	0,064	0,143
+ 0,0	— 0,01	— 0,15	± 0,0	— 0,22
0,009	0,004	0,013	0,018	0,013
6,3	9,25	8,43	9,28	7,41
8,79	10,38	10,48	8,70	10,08
1,37	1,78	2,09	1,87	1,85
1,9	2,7	3,1	2,6	2,6
0,85	1,3	1,2	1,1	1,0

Weinbaubezirk

(Prof. B

B. Weine.

Lfde. Nummer:	14	15	16	17
Gemarkung:	Sauer-schwaben-heim	Sauer-schwaben-heim	Sprendlingen	Sprendling
Lage:	mittlere Lage		Allenthal	Gerstück
Traubensorte:	Östreicher u. Rieslinger		Östreicher	Östreicher
Bodenart:	Kiesboden mit Lehmboden gemischt		Tonerde	Tonerde
Wurde künstlicher Dünger angewandt und welcher?	jährlich mit Kali u. Phosphor und alle 2 Jahre mit Stallmist gedüngt		Stalldünger und künstl. Dünger	Teils Stall-teils Kunst-dünger
Waren d. Reben krank?	Nein		Nein	Nein
Zeit der Lese:	Ende Oktober	Ende Oktober	21.—28. Okt.	21.—28. Okt
Spez. Gewicht 15 ° C.	0,9941	0,9944	0,9976	0,9976
Alkohol. Gewichts %	8,07	8,28	6,21	6,21
Extrakt %	2,10	2,18	2,04	2,07
Mineralbestandteile %	0,195	0,203	0,230	0,225
Freie Säuren %	0,600	0,600	0,645	0,675
Flüchtige Säuren %	0,044	0,044	0,037	0,038
Fixe freie Säuren %	0,545	0,545	0.599	0,528
Gesamt-Weinsäure %	0,199	0,199	0,202	0,173
Freie Weinsäure %	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
Glyzerin %	0,525	0,545	0,304	0,294
Zucker %	0,066	0,128	fehlt	fehlt
Polarisat.° W. 200 *mm* R.	— 0,11	± 0,0	— 0,11	— 0,15
Chlornatrium %	0,024	0,024	0,008	0,013
100 Alkohol : Glyzerin	6,50	6,58	4,89	4,73
100 Extrakt : Asche	9,33	9,30	11,27	10,87
Säurefreier Extraktrest	1,50	1,58	1,40	1,40
Gesamt-Alkalinität Cc. $\frac{n}{1}$ Säure	2,1	2,10	2,8	2,8
Wasserl. Alkalinität Cc. $\frac{n}{1}$ Säure	1,1	1,0	0,9	0,8

Rheinhessen.

Mayrhofer.)

Jahrgang 1899.

18	19	20	21	Maxima	Minima
Venders-heim	Venders-heim	Waldülvers-heim	Wörrstadt		
Hütte und Wasserkaut	Hohlweg	Farrenberg	Eschkreisch		
Östreicher u. Traminer	Östreicher u. Traminer	Gemischt	Östreicher etwas Kleinberger		
Schwerer Boden	Letten	unbekannt	Lehm und Ton		
Nein	Nein	unbekannt	unbekannt		
Nein	Nein	Verhältnismäfsig gesund. Trauben noch nicht faul gewesen	unbekannt		
Ende Oktober	Ende Oktober	Ende Oktober	Ende Oktober		
0,9973	0,9983	0,9959	1,0013	1,0013	0,9941
7,12	6,40	7,46	5,2	9,42	5,2
2,38	2,38	2,26	2,47	2,66	2,04
0,174	0,174	0,235	0,266	0,286	0,176
0,900	1,065	0,510	1,110	1,110	0,480
0,031	0,030	0,044	0,030	0,068	0,028
0,861	1,028	0,455	1,072	1,072	0,426
0,233	0,255	0,146	0,202	0,315	0,120
fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	0,03	0,0
0,590	0,461	0,445	0,425	0,716	0,294
fehlt	fehlt	fehlt	Spuren	0,151	0,0
±0,0	±0,0	−0,03	−0,06	−0,26	±0,0
0,003	0,002	0,012	0,017	0,024	0,002
8,28	7,1	5,09	8,17	10,49	4,73
7,31	7,31	10,39	10,77	11,27	7,31
1,48	1,31	1,75	1,36	2,15	1,31
2,3	2,0	2,4	2,2	3,1	1,9
1,3	1,0	1,0	0,5	1,3	0,5

Weinbaubezirk:
(Prof. Dr.

A. Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spezifisches Gewicht des filtrierten Mostes bei 15° C
1	Auerbach	Margaretenberg	Lehm, Sand. Stein	12./X.	Österreicher	1,0[illegible]
2	"	Köhlersberg	Kies, Lehm, Stein	23./X.	Österr., Riesling	1,0[illegible]
3	"	Schlossberg	Stein. Löss	25./X.	Österr., Veltliner	1,0[illegible]
4	"	Köhlersberg, Burgweg	Kies, Lehm, Stein	"	Österr., Riesling	1,070
5	Bensheim	Kirchberg, Heimchen	Verw. Granit	21./X.	" "	1,0[illegible]
6	"	Obere Kalkgasse	"	"	2/3 Riesl., 1/3 Österr.	1,0[illegible]
7	"	Geyersberg	"	20./X.	Österr., Riesling	1,0[illegible]
8	"	Vetzersberg	Kies, Letten	"	Riesling, Österr.	1,064
9	"	Hemsberg	Granit	"	Österr., Riesling	1,074
10	"	Wolfsmagen	"	"	" "	1,073
11	"	Kalkgasse	Verw. Granit	"	" "	1,07[illegible]
12	"	Hemsberg	Granit	"	" "	1,067
13	"	Hahnberg	Kies	"	" "	1,068
14	Heppenheim	Gemischte Lage	Stein. Löss	10./X.	" "	1,08[illegible]
15	"	Kirchenecke, Neckenthal Stemmler	Löss, Kies	"	" "	1,070
16	"	Kirchenecke, Maiberg	Stein	"	" "	1,0[illegible]
17	"	Stemmler	Löss	"	" "	1,0[illegible]
18	"	Blinzig, Frohweinberg, Steinkopf	Löss, Buntsandstein	"	" "	1,074
19	"	Im Sand	Sandboden	25./IX.	Portugiesser	1,068
20	"	Steinkopf	Buntsandstein. Löss	20./X.	Gemischter Satz	1,07[illegible]
21	"	Weisser Rain	Löss	"	Österr., Riesling	1,0[illegible]
22	Seeheim	Hofgut Fürstenlager Im Brauneberg	Kies	12./X.	Gemischter Satz	1,06[illegible]
23	Zwingenberg	Im Wallrath und auf der Ebene	"	20./X.	Österr., Riesling	1,0[illegible]
24	"	Im Krämer Steinkretel	Stein, Löss	14./X.	" "	1,07[illegible]
25	"	Hemmrich	Lehm	21./X.	" "	1,0[illegible]
26	"	Im Krämer	Kies	18./X.	" "	1,0[illegible]
27	"	Luzeberg	Sand, Löss	6./X.	" "	1,0[illegible]
					Maxima:	1,0[illegible]
					Minima:	1,06[illegible]

Bergstrasse (Hessen).

H. Weller.)

Jahrgang 1899.

Polarisation 200 mm Rohr ° W.	Extrakt nach der Tabelle %	Nicht Zucker %	Zucker gewichtsanalytisch %	Davon sind: Lävulose %	Davon sind: Dextrose %	Auf 1 Teil Dextrose treffen Teile Lävulose %	Gesamtsäuren als Weinsäuren berechnet %	Weinsäure: insgesamt %	Weinsäure: frei %	Mineralbestandteile %
—5,72	15,76	2,01	13,75	6,83	6,92	0,98	1,5750	0,3300	0	0,4496
—9,72	23,22	3,62	19,60	11,45	11,11	1,03	1,1850	0,6037	0	0,4120
—8,74	23,14	3,70	19,44	—	—	—	0,8620	—	—	0,2284
—5,90	18,16	3,46	14,70	—	—	—	0,7650	—	—	0,1952
—7,56	22,72	4,00	18,72	9,32	9,40	0,99	1,0200	0,3638	0	0,3648
—7,20	21,62	4,02	17,60	8,86	8,74	1,01	0,9970	0,3600	0	0,4132
—6,84	21,54	3,01	18,53	9,13	9,40	0,97	1,0130	0,3938	0	0,3584
—5,60	16,83	2,71	14,12	—	—	—	0,8400	0,3150	0	0,5412
—6,84	19,29	3,00	16,29	8,27	8,02	1,03	0,9150	0,3600	0	0,3320
—6,96	19,00	3,00	16,00	8,14	7,86	1,03	1,1550	0,4275	0	0,3988
—6,32	18,69	4,03	14,66	7,44	7,22	1,03	1,2000	0,4462	0,0255	0,4152
—7,14	17,54	2,50	15,04	8,52	8,35	1,02	1,2000	0,4238	0	0,3920
—6,36	17,72	3,06	14,66	7,45	7,21	1,03	1,2600	0,3713	0	0,2756
—7,54	22,88	4,04	18,84	—	—	—	1,0725	—	—	0,3176
—6,84	18,19	2,45	15,74	—	—	—	0,8700	—	—	0,2348
—5,70	16,88	2,64	14,24	—	—	—	0,8250	—	—	0,2700
—6,72	17,95	2,49	15,46	—	—	—	1,1400	—	—	0,2140
—6,78	19,21	2,92	16,29	—	—	—	1,1850	—	—	0,4388
—6,34	17,64	2,86	14,78	—	—	—	0,7500	—	—	0,3516
—6,60	20,23	5,06	15,17	7,72	7,45	1,03	1,0950	0,3975	0	0,4428
—6,82	21,31	5,02	16,29	8,19	8,11	1,01	1,3575	0,3637	0	0,4672
—6,56	17,75	2,32	15,43	7,79	7,64	1,02	1,5300	0,7575	0,1815	0,4584
—8,80	21,52	3,52	18,00	—	—	—	1,0200	—	—	0,2756
—6,44	18,69	2,55	16,14	—	—	—	0,9150	—	—	0,1932
—7,19	21,78	3,98	17,80	—	—	—	0,8400	—	—	0,2460
—7,42	21,62	2,98	18,64	—	—	—	0,9150	—	—	0,3004
—7,82	21,88	2,90	19,98	—	—	—	0,7050	—	—	0,1968
—9,72	23,22	5,06	19,98	11,45	11,11	1,03	1,5750	0,7575	0,1815	0,5412
5,60	15,76	2,01	13,17	6,83	6,92	0,97	0,7050	0,3150	0	0,1932

Weinbaubezirk:
(Prof. Dr.

B. Weine.

Laufde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spez. Gewicht des Weines bei 15° C.	Polarisation o W. 200 *mm*-Rohr	Alkohol *g* in 100 *cc*	Extrakt %
1	Auerbach	Rottberg	Stein, Lehm	20./X.	Riesling	0,9945	— 0,2	8,00	2,1428
2	„	„	Kies, Stein	„	„	0,9972	± 0	9,34	2,5976
3	„	Gem. Lage	„	„	Ö., Riesl.	0,9934	— 0,2	9,20	2,2744
4	„	„	„	„	Österr.	0,9969	— 0,3	7,33	2,3226
5	„	Rottberg	Stein, Sand	„	Ö., Riesl.	0,9967	± 0	9,34	2,9570
6	Bensheim	Rangert	Stein	„	„	0,9958	— 1,2	8,56	2,7022
7	„	Heimchen	Verwit. Granit	„	„	1,0106	— 0,8	9,20	2,4320
8	„	Geyersberg	Stein, Löss	„	„	0,9998	± 0	7,19	3,1340
9	„	Gem. Lage	Kies, Stein	„	„	0,9946	— 0,2	8,35	2,3348
10	„	Hemsberg	Granit	„	„	0,9972	± 0	7,39	2,4912
11	„	Kalkgasse	Verwit. Granit	„	2/3 Österr., 1/3 Riesl.	0,9973	± 0	5,95	2,1870
12	Heppenheim	Weiss. Rain	Löss	„	Österr.	0,9941	— 0,3	9,70	2,5546
13	„	Kirchenecke	Löss, Kies	„	Ö., Riesl.	0,9972	— 0,2	8,77	2,1012
14	„	An der Kappel	Löss	„	Österr.	1,0005	— 0,3	6,66	2,7492
15	„	Gem. Lage	Stein, Löss	„	Ö., Riesl.	0,9987	± 0	7,73	2,8370
16	„	Steinkopf	Stein	„	Riesling	0,9973	± 0	10,89	2,6582
17	Zwingenberg	Im Wallrath und auf der Ebene	Kies	„	Ö., Riesl.	0,9938	± 0	8,42	2,3484
		640 *l* Most, 100 *kg* Zucker und 150 *l* Wasser							
18	„	Im Krämer	Stein, Löss	14./X.	Ö., Riesl.	0,9945	± 0	8,63	2,4838
		800 *l* Most, 50 *kg* Zucker und 100 *l* Wasser							
19	„	Braunert	Lehmboden	20./X.	Ö., Riesl.	0,9935	— 0,1	7,73	1,7066
20	„	Im Hemrich	„	„	Österr.	0,9931	± 0	9,78	1,9556
21	„	Insel u. Wetzbach	Sand	„	Ö., Riesl.	0,9938	— 0,8	7,66	1,8019
					Maxima:	1,0106	— 1,2	10,89	3,1340
					Minima:	0,9931	± 0	5,95	1,7066

Weinbaubezirk:
(Prof. Dr.

B. Weine.

Laufde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spez. Gewicht des Weines bei 15° C.	Polarisation o W. 200 *mm*-Rohr	Alkohol *g* in 100 *cc*	Extrakt %
1	Gross	Neuberg	Kies	20./X.	Ö., Riesl., Gutedel	0,9940	— 0,2	8,07	2,3860
2	Umstadt	Steinkrück	Stein	„	Ö., Gutedel	0,9939	± 0	9,06	2,1166
3	„	Ziegelbg. u. Steinkrück	Lehm mit Steingeröll	„	„	0,9932	— 0,2	10,36	2,3832
4	„	Steinkrück	Steingeröll	„	Österr.	0,9932	± 0	10,89	2,8424
5	„	„	Stein	„	Ö., Gutedel	0,9930	± 0	9,78	2,5062
					Maxima:	0,9940	— 0,2	10,89	2,8424
					Minima:	0,9930	± 0	8,07	2,1166

Bergstrasse (Hessen).

H. Weller.) *Jahrgang 1899.*

Freie Säuren als Weinsäuren berechnet %	Nicht flüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glyzerin %	Glyzerin Verhältnis zu 100 Alkohol %	Zucker gewichts-analytisch %	Mineral-bestandteile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Auf 100 Extrakt Mineralstoffe %	Extraktrest, (säure- und zuckerfrei) %
0,6675	0,5823	0.7850	9,80	unter 0,1	0,2360	0,0416	0,0325	11,01	1,3753
0,7050	0,6084	0,6647	7,11	unter 0,1	0,2992	0,0225	0,0359	11,52	1,8926
0,7500	0,6948	0,7848	8,53	unter 0,1	0,1964	0,0502	0,0460	8,64	1,9780
0,8477	0,7187	0,6157	8,39	0.1016	0,2424	0,0333	0,0295	10,43	1,3733
0,9825	0.9164	0,7072	7,57	unter 0,1	0,2712	0,0532	0,0454	9,11	1,9745
0,8325	0,7650	0,7699	8,99	0,4904	0,2194	0,0221	0,0229	8,12	1,3793
0,5925	0,4815	0.6568	7,14	0,3460	0,2668	0,0261	0,0245	10,97	1,4935
0,8100	0,7020	0,6934	9,64	unter 0,1	0,3320	0,0829	0,0396	10,59	2,2224
0,5250	0,4540	0,6501	7,78	0,0796	0.2954	0,0205	0,0261	12,22	1,7302
0,8325	0,7635	0,5534	7,48	unter 0,1	0,2492	0,0269	0,0221	10,00	1,6587
0,6900	0,5865	0,4514	7,59	unter 0,1	0,2798	0,0409	0,0628	12.79	1,4970
0,7950	0,6330	0,7095	7,31	0,1016	0.2826	0,0352	0,0332	11,06	1,6580
0,8175	0,7230	0,6682	7,62	0,0580	0.2420	0,0584	0,0121	11,51	1,2257
0,8625	0,7350	0,6186	9,27	0.1016	0,4128	0,0358	0,0520	15,02	1,7851
0,8400	0,7290	0,5669	7,33	unter 0,1	0.3570	0,0168	0,0413	12,61	1,9970
0,7650	0,7075	0,8632	7,93	unter 0,1	0,2652	0,0606	0,0311	9,94	1,8932
0,7950	0,6914	0,9323	11,07	unter 0.1	0,2264	0,0330	0,0306	9,64	2,0220
0,7575	0,6300	0,7854	9,10	unter 0,1	0,2120	0,0214	0,0168	8,52	1,7263
0,6450	0,5574	0,6462	8,36	unter 0,1	0,2060	0,0360	0,0286	12,07	1,4006
0,6300	0,5745	0,7183	7,34	unter 0,1	0,1812	0,0175	0.0173	9,28	1,3256
0,4525	0,3853	0,6266	8,17	0,1855	0,2210	0,0293	0,0298	12,26	1,3953
0,9825	0,9164	0,9323	11,07	0,4904	0,4128	0,0829	0,0628	15,02	2,2224
0,4525	0,3853	0,4514	7.11	unter 0,1	0,1812	0,0168	0,0121	8,12	1,2257

Odenwald (Hessen).

H. Weller.) *Jahrgang 1899.*

Freie Säuren als Weinsäuren berechnet %	Nicht flüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glyzerin %	Glyzerin Verhältnis zu 100 Alkohol %	Zucker gewichts-analytisch %	Mineral-bestandteile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Auf 100 Extrakt Mineralstoffe %	Extraktrest, (säure- und zuckerfrei) %
0,7650	0,7098	0,8261	10,24	unter 0,1	0,2240	0,0318	0,0323	9,38	2,0062
0,5400	0,4752	0,7310	8,06	unter 0,1	0,2150	0,0344	0,0372	10,15	1,8016
0,7425	0,6957	0,7621	7,35	unter 0,1	0,2156	0,0401	0,0387	9,04	2,0676
0,9825	0,8895	0,7984	7,33	unter 0,1	0,2324	0.0366	0,0255	8,17	1,8599
0,8905	0,8440	0,7571	7,74	unter 0,1	0,1846	0,0159	0,0155	7,35	1,6177
0,9825	0,8895	0,8261	10,24	-	0,2324	0,0401	0,0387	10,15	2,0676
0,5400	0,4752	0,7310	7.33	—	0,1846	0,0159	0,0155	7,35	1,6177

Weinbaubezirk

(Prof. Dr. W. Fresenius u

A. Moste.

Lfde. Nr.	Gemarkung und Lage	Traubensorte	Bodenart	Wurde künstlicher Dünger verwandt?	Rebenkrankheiten	Welche Gegenmittel wurden ergriffen?	Zeit der Lese	Spez. Gewicht 15° C. = Oechsle: direkt gefunden	des entsäuerten Mostes	des ur…
1	Hochheim	Riesling	Mergel. Ton	—	Peron. u. Oidium	Bordelaiser Brühe, Schwefelmilch u. gemahl. Schwefel	3.—4. XI.	57,5	62,6	[illegible]
2	Wiesbaden Neroberg	—	—	—	—	—	—	68,2	68,2	[illegible]
3	Hattenheim Distr. Schützenha.	Riesling	Letten	Nein	Peron. u. Oidium	Mit Kupferkalklösg. gespr. u. geschwef.	4.—6. XI.	91,2	91,2	[illegible]
4	Kl. Steinberg	Riesling	Schiefer	Nein	Peron. u. Oidium	Mit Kupferkalklösung gespritzt u. geschwefelt	6. XI.	83,5	83,8	[illegible]
5	Eibingen	Österr.	Lehm und Letten mit Tonschiefer	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen	Blätt. gz. schw. v. Oid. bef.	1 mal gespritzt u. 2 mal geschwefelt	31. X.	99,4	99,4	[illegible]
6	Eibingen	Österr. u. 1/5 Riesling	Lehm u. Tonschiefer	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen und Zwischendüngung mit Thomasmehl, Kainit u. schwefelsaurem Ammon	Spuren von Oidium	1 mal gespritzt und 2 mal geschwefelt	31. X.	95,5	95,5	[illegible]
7	Eibingen	Österr. u. 1/5 Riesling	Lehm u. Tonschiefer	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen und Zwischendüngung mit Thomasmehl, Kainit u. schwefelsaurem Ammon	Spuren von Oidium	1 mal gespritzt und 2 mal geschwefelt	2. XI.	104,2	104,2	[illegible]
8	Rüdesheim	Riesling	Kiesig. Lehm m. Spuren von Tonschiefer	3 jährig mit 400 Ztr. Stalldünger pro Morgen	Keine	1 mal gespritzt	3. XI.	93,6	94,4	[illegible]
9	Rüdesheim	Riesling u. Österr.	Verschieden	Verschieden. In d. Hauptsache Stalldünger, 3 jährig 400 Ztr. pro Morgen und Aufbringen von Schiefer und Tonschiefer	Spuren von Oidium	1 mal gespritzt und 2 mal geschwefelt	3. XI.	101,5	102,0	[illegible]
10	Rüdesheim	Riesling	Kies. Lehm und Letten	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger. Zwischendüngung mit Thomasmehl, Kainit u. schwefelsaurem Ammon	Spuren von Oidium	1 mal gespritzt und 2 mal geschwefelt	3. XI.	94,6	95,1	[illegible]
11	Rüdesheim	Riesling u. Österr.	Verschieden	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen. Zwischendüngung mit Thomasmehl, Kainit u. schwefelsaurem Ammon	Spuren von Oidium	1 mal gespritzt und 2 mal geschwefelt	6. XI.	73,7	78,9	[illegible]
12	Rüdesheim	Riesling	Schwere Böden, Letten und Tonschiefer	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen. Zwischendüngung mit Thomasmehl, Kainit u. schwefelsaurem Ammon	Keine	1 mal gespritzt und 1 mal geschwefelt	6. XI.	98,8	99,0	[illegible]
13	Rüdesheim	Riesling	Schwere Böd. Letten und Tonschiefer	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen	Keine	1 mal gespritzt u. 1 mal geschwefelt	8. XI.	103,0	103,2	[illegible]
14	Rüdesheim	Riesling	Kies. Lehm	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldüng. pr. Morg.	Keine	1 mal gespritzt u 2 mal geschwefelt	9. XI.	98,3	98,3	[illegible]
15	Rüdesheim	—	—	—	—	—	13. XI.	100,0	100,2	[illegible]
16	Rüdesheimer Berg	Riesling	Tonschiefer	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen	Keine	1 mal gespritzt u. 1 mal geschwefelt	14. XI.	96,6	96,6	[illegible]
17	Rüdesheim	Riesling	Lehm und Letten	2 jährig mit 300 Ztr. Stalldünger pro Morgen. Zwischendüngung mit Thomasmehl, Kainit u. schwefelsaurem Ammon.	Keine	1 mal gespritzt und 2 mal geschwefelt	15. XI.	88,5	88,5	[illegible]
18	Lorchhausen (Wanne)	Österr. u. Traminer	Schiefer	Nein	Keine	—	23. X.	86,5	86,5	[illegible]
19	Lorch (Bodental)	Traminer u Riesling	—	—	Keine	—	31. X.	90,2	90,6	[illegible]
20	Braubach Distr. Rheinberg	Riesling	Schiefer	Nein	Keine	—	1. XI.	80,1	80,3	[illegible]
21	Braubach [illegible]	Kleinberg. u. Riesling	Schiefer	Nein	Keine	—	30. X.	58,3	59,1	[illegible]

ingau inkl. Maingau.

. Grünhut.)

Jahrgang 1899.

100 cc Most enthalten Gramm:												Alkal. d. Asche ccNorm.-Alkali		Polarisation (° Wild 200 mm Rohr bei 20° C.)
Extrakt n. Halenke u. Möslinger	Zucker, ber. als Invertzuck.	Lävulose	Dextrose	freie Säur. berech. als Weinsteinsäure	Gesamt-Weinsteinsäure	Weinstein	An alkal. Erden geb. Weinsteinsäure	Freie Weinsteinsäure	Mineralbestandteile	Gesamt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker	insgesamt	wasserlöslich	
16,45	11,92	7,07	4,85	1,153	0,353	0,442	0	0	0,509	4,53	3,38	4,60	2,93	—8,05°
17,92	13,07	7,03	6,04	1,771	0,553	0,461	0,171	0,015	0,433	4,85	3,08	3,59	2,45	—6,74°
24,03	20,11	10,85	9,26	1,232	0,422	0,403	0,101	0	0,427	3,92	2,69	4,33	2,14	—10,46°
22,06	18,23	10,03	8,20	1,319	0,407	0,499	0,009	0	0,403	3,83	2,51	4,20	2,65	—10,04°
26,22	22,25	11,93	10,32	1,078	0,384	—	—	0	0,405	3,97	2,89	3,65	—	—11,35°
25,18	21,54	11,56	9,98	1,236	0,598	—	—	0,163	0,290	3,64	2,40	2,90	—	—11,01°
27,50	23,58	12,69	10,89	1,139	0,420	0,514	0,011	0	0,368	3,92	2,78	4,05	2,73	—12,18°
24,89	20,65	11,05	9,60	1,117	0,549	0,429	0,207	0	0,360	4,24	3,12	3,73	2,28	—10,46°
26,92	22,06	11,98	10,08	1,236	0,525	0,457	0,161	0	0,370	4,86	3,62	4,03	2,43	—11,70°
25,08	21,15	11,25	9,90	1,507	0,750	0,329	0,206	0,273	0,344	3,93	2,42	3,18	1,75	—10,53°
20,75	16,18	9,62	6,56	1,326	0,510	—	—	—	0,325	4,57	3,24	—	—	—11,01°
26,11	21,59	11,69	9,90	1,409	0,602	0,348	0,324	0	0,370	4,52	3,11	4,05	1,85	—11,35°
27,23	22,97	12,26	10,71	1,077	0,390	0,448	0,033	0	0,414	4,26	3,18	4,14	2,38	—11,56°
25,93	21,80	11,72	10,08	1,243	0,439	0,480	0,056	0	0,442	4,13	2,89	4,33	2,55	—11,21°
26,43	22,05	12,09	9,96	1,051	0,326	—	—	0	0,520	4,38	3,33	4,80	—	—12,04°
25,47	22,97	12,14	10,83	0,814	0,406	0,299	0,167	0,001	0,303	2,50	1,69	2,70	1,59	—11,21°
23,31	19,46	10,57	8,89	0,974	0,400	0,403	0,079	0	0,413	3,85	2,88	3,93	2,14	—10,32°
22,78	19,84	10,54	9,30	0,780	0,557	0,450	0,122	0,077	0,293	2,94	2,16	3,20	2,39	—9,84°
23,87	20,69	11,22	9,47	0,897	0,504	0,320	0,113	0,137	0,283	3,18	2,28	2,45	1,70	—10,94°
21,13	17,67	9,38	8,29	1,063	0,380	—	—	0	0,424	3,46	2,40	4,62	—	—8,74°
15,53	12,82	6,80	6,02	1,010	0,584	—	—	0,096	0,283	2,71	1,70	3,25	—	—6,33°

Weinbaubezirk:
(Prof. Dr. W. Fresenius und

B. Weissweine.

Lfde. Nummer:	1	2	3	4	5	6
Bezeichnung:	**Hochheim**	**Hattenheim**	**Steinberg**	**Eibingen**	**Rüdesheim**	**Rüdesheim**
Zugehöriger Most:	1	3	4	5, 6 u. 7	8, 9 u. andere Moste	10, 11 u. andere Moste
Spez. Gewicht 15° C.	0,9995	0,9999	1,0004	0,9981	0,9986	1,0002
Polarisat. ° W. 200 *mm*R.	— 0,08°	— 0,11°	— 0,08°	— 0,19°	— 0,26°	— 0,08°
100 cc Wein enthalten Gramm: Alkohol	8,42	8,77	8,70	10,22	9,70	9,92
Gesamt-Extrakt	3,404	3,717	3,703	3,803	3,777	4,147
Mineralstoffe	0,299	0,369	0,268	0,297	0,245	0,226
Freie Säuren, ber. als Weinsteinsäure	0,882	0,592	1,055	0,573	0,678	0,987
Flüchtige Säuren, ber. als Essigsäure	0,053	0,099	0,054	0,082	0,069	0,078
Nichtfl. Säuren, ber. als Weinsteinsäure	0,815	0,468	0,988	0,471	0.592	0.890
Ges.-Weinsteinsäure	0,109	0,128	0.163	0,045	0,099	0,158
Weinstein	0,136	0,160	0,151	0,056	0,071	0,038
An alkalische Erden geb. Weinsteinsäure	0	0	0,043	0	0,042	0,128
Freie Weinsteinsäure	0	0	0	0	0	0
Glyzerin	0,89	1,02	0,84	0,90	1,13	1,18
Zucker, berechn. als Invertzucker	0,375	0.294	0,383	0,321	0,383	0,400
K_2SO_4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0.1
Na Cl	> 0,01	> 0,01	> 0,01	< 0,01	> 0,01	> 0,01
Salpetersäure	0	0	0	0	0	0
Extrakt = Gesamt-Extrakt, eventuell minus (Zucker — 0,1)	3,129	3,523	3,420	3,582	3,494	3,847
Extrakt minus freie Säuren	2,247	2,931	2,365	3,009	2,816	2.860
Extrakt minus nichtflüchtige Säuren	2,314	3,055	2,432	3,111	2,902	2.957
Totaler Extraktrest	1,125	1,666	1,324	1,914	1,527	1.551
Säurerest nach Möslinger	0,760	0,404	0,906	0,448	0,542	0.811
Alkal. d. Asche (cc Normal-Alkali) insgesamt	3,00	2.75	2,00	2,45	1,88	1.80
Alkal. d. Asche (cc Normal-Alkali) wasserlöslich	1,28	1,30	0,80	1,05	0,38	0,20
Alkalinitätsfaktor	1,00	0,75	0,75	0,82	0,77	0.80
Auf 100 *g* Alkohol kommt Glyzerin	10,57	11,63	9,66	8,81	11,65	11.90

Rheingau inkl. Maingau.

Dr. L. Grünhut.)

Jahrgang 1899.

7	8	9	10	11	12	13	14
Rüdesheim	**Rüdesheim**	**Rüdesheim**	**Rüdesheim**	**Lorchhausen** (Wanne)	**Lorch** (Bodental)	**Braubach**	**Braubach**
12 u. andere Moste	13, 14 u. andere Moste	16 u. andere Moste	17 u. andere Moste	18	19	20	21
0,9981	0,9991	0,9966	0,9989	0,9977	0,9953	0,9983	0,9951
— 0,15°	+ 0,04°	+ 0,08°	— 0,08°	+ 0,19°	— 0,23°	— 0,76°	— 0,15°
9,42	9,85	10,14	9,06	8,91	8,77	7,46	8,14
3,519	3,891	3,434	3,590	3,114	2,588	2,556	2,228
0,220	0,381	0,270	0,295	0,226	0,182	0,255	0,218
0,644	0,592	0,806	0,544	0,708	0,484	0,592	0,512
0,067	0,089	0,077	0,056	0,051	0,062	0,058	0,053
0,560	0,481	0,710	0,474	0,645	0,406	0,520	0,446
0,060	0,041	0,088	0,089	0,141	0,176	0,176	0,218
0,038	0,052	0,047	0,103	0,166	0,107	0,096	0,132
0.030	0	0,053	0,006	0,009	0,091	0,100	0,113
0	0	0	0	0	0	0	0
1,13	1,07	1,19	1,25	0,79	0,59	0,63	0,64
0,218	0,367	0,244	0,363	0,230	0,163	0,281	0,029
$<$ 0,1	$<$ 0,1	$>$ 0,1	$<$ 0,1	$<$ 0,1	$<$ 0,1	$<$ 0,1	$<$ 0,1
$>$ 0,01	$<$ 0,01	$>$ 0,01	$<$ 0,05	$>$ 0,01	$>$ 0,01	$>$ 0,01	$<$ 0,01
0	0	0	0	0	0	0	0
3,401	3,624	3,290	3,327	2,984	2,525	2,375	2,228
2,757	3,033	2,484	2,783	2,276	2,041	1,783	1,716
2,841	3,143	2,580	2,853	2,339	2,119	1,855	1,782
1,491	1,692	1,120	1,308	1,323	1,347	0,970	0,924
0,530	0,460	0,666	0,429	0,574	0,318	0,432	0,334
1,10	2,95	1,25	2,29	2,00	1,42	1,72	1,60
0,20	1,13	0,25	0,55	0,88	0,57	0,51	0,70
0,50	0,77	0,46	0,78	0,89	0,78	0,67	0,73
12,00	10,86	11,74	13,80	8,87	6,73	8,45	7,86

Weine.

Weinbaubezirk: Baden.

(Dr. Looss.)

Jarhgang 1899.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spez. Gewicht	Weingeist %	Extrakt %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Nichtflüchtige Säure %	Flüchtige Säure %	Freie Weinsteinsäure %	Gesamt-Weinsteinsäure %	Säurerest (nach Möslinger) %	Zucker %	Polarisation ° V. S.	Schwefels. Kali	Bemerkungen
							See-Bezirk.									
1	Meersburg	Weisswein	0,998	7,55	2,67	0,232	1,11	1,054	0,0448	0	0,238	0.935	0,117	+ 0,3°		
2	"	Rotwein	0,9988	7,17	2,674	0,267	1,02	0,988	0,0256	0	0,278	0,849	0,117	+ 0,2°		
3	Salem	Buchberger Elbling	0,9984	6,14	2,154	0,208	1,10	1,068	0,0256	0,054	0,366	0,821	0,1	+ 0.7°		
4	"	Mauracher Burgunder	0,9989	7,80	2,915	0,259	0.98	0,844	0,0288	0	0,286	0,801	0,105	+ 0,5°		
5	Ludwigshafen	Schiller	1,0025	4,17	2,34	0,24	1,185	1,150	0,0288	0	0,2165	1,0463	0,125	+ 0,6°		
6	"	Weisswein	1,002	3,99	2,18	0,22	1,22	1.185	0,0288	0	0,3045	1,0323	0,1	+ 0,4°		
7	Büsingen	Rotwein	1.001	5,57	2,792	0,266	1,11	1.07	0,032	0	0,250	0,945	0,111	+ 0,5°		
8	"	Schiller	1,0005	5,26	2.213	0,228	1,10	1,068	0,0256	0	0,270	0,985	0,108	+ 0,6°		
9	Meersburg	Weisswein	0,9979	7,59	2,69	0,2254	1,005	0,949	0,045	0	0,258	0,82	0,148	+ 0,6°		
10	"	Rotwein	0,9988	8,06	2,92	0,2696	0,865	0,817	0,088	0	0,248	0,69	0,129	+ 0,7°		

Markgräfler.

11	Grenzach	Weisswein	0,9958	6,93	1,96	0,22	0,63	0,562	0,0544	0	0,1945	0,464	0,1	+ 0,4°	
12	„	„	0,9951	7,12	1,88	0.22	0,54	0,484	0,0448	0	0,1905	0,388	0,1	+ 0,2°	
13	Heitersheim	„	0,9994	5,83	2,306	0,251	1,06	1,016	0,035	0	0,242	0,895	0,12	+ 0,4°	Bräunte sich an der Luft.
14	„	„	0,9969	7,26	2,038	0,185	1,115	1,055	0,048	0,08635	0,3345	0.8012	0,12	± 0	
15	Thumringen	„	0,9956	6,86	1,932	0,287	0,45	0,39	0,048	0	0,1665	0,31675	unt.0,1	± 0	
16	„	„	0,996	6,53	1,868	0,179	0,55	0,50	0,04	0	0,1585	0,42075	unt.0,1	± 0	
17	Kirchhofen	„	0,995	8,07	2,16	0,1846	0,785	0,757	0,0224	0	0,2545	0,6297	0,1	— 0,2°	
18	Egringen	„	0,9964	6,69	1,902	0,189	0,62	0,58	0,032	0	0,2345	0,46275	0,1	— 0,2°	

Breisgau.

19	Bleichheim	Weisswein (Ruländ. u. Burgund.)	0,996	8,35	2,46	0,228	0,675	0,617	0,0464	—	0,2225	0,5068	0,138	+ 0,1°	unter 0,1
20	Munzingen	Weisswein (Gemischter Rebsatz)	0,9951	8,42	2,22	0,23	0,47	0,429	0,0336	—	0,1665	0,3458	0,1428	— 0,1°	unter 0,1
21	Suggenthal	Taglöhner (Weissw.)	0,9948	8,00	2,118	0,223	0,675	0,635	0,032	—	0,2465	0,5117	0,1	— 0,1°	
22	„	Dobel „	0,9950	9,20	2,463	0,300	0,56	0,52	0,032	—	0,1425	0,4487	0,11	— 0,1°	
23	„	Riesling „	0,9964	8,63	2,576	0,264	0,79	0,75	0,032	—	0,1585	0,6707	0,12	± 0	
24	Buchholz	Clevner „	0,9958	8,98	2,646	0,278	0,68	0,64	0,032	—	0,1345	0,5727	0,1	—	
25	„	Weisswein	0,995	9,02	2,239	0,238	0,565	0,505	0,048	—	0,1785	0,4157	unt.0,1	+ 0,3°	
26	Heimbach	„	0,9978	7,544	2,61	0,24	0,975	0,927	0,038	—	0,2625	0,7957	0,133	+ 0,5°	
27	„	Rotwein	0,9981	7,169	2,64	0,24	0,72	0,666	0,043	—	0,1965	0,5677	0,138	— 0,3°	

Weine.

Weinbaubezirk: Baden.

(Dr. Loosa.)

Jahrgang 1899.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spez. Gewicht	Weingeist %	Extrakt %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Nichtflüchtige Säure %	Flüchtige Säure %	Freie Weinsteinsäure %	Gesamt-Weinsteinsäure %	Säurerest (nach Möslinger) %	Zucker %	Polarisation ° V. S.	Schwefels. Kali	Bemerkungen
							Kaiserstuhl.									
28	Eichstetten	Weisswein	0,9979	4,662	1,79	0,188	0,715	0,655	0,048	0	0,192	0,559	unt.0,1	± 0		
29	„	„	0,9986	5,75	2,05	0,177	0,805	0,753	0,042	0,0495	0,258	0,5745	unt.0,1	0,8°		
30	Rothweil	Eichburger	0,994	9,49	2,323	0,214	0,695	0,639	0,0448	0	0,1785	0,55	0,133	+ 0,4°		
31	„	Elbling	0,997	7,26	2,302	0,214	0,885	0,837	0,0384	0	0,2105	0,732	0,111	+ 0,4°		
32	Bötzingen	Weisswein	0,9966	6,27	1,87	0,199	0,685	0,641	0,0352	0	0,2585	0,438	unt.0,1	− 0,1°		
33	„	„	0,9988	5,76	2,13	0,22	0,81	0,77	0,032	0	0,2665	0,637	0,1	+ 0,2°		
34	Jechtingen	„	0,9943	8,42	2,01	0,163	0,60	0,536	0,051	0	0,2185	0,427	0,105	+ 0,1°		
35	Endingen	„	0,9981	6,14	2,11	0,195	0,85	0,802	0,0384	0	0,2905	0,656	0,111	+ 0,4°		
36	Leifelheim	Rotwein	—	7,19	2,48	0,257	0,79	0,75	0,032	0	0,1825	0,6587	0,11	— 0,2°		
37	„	Weisswein	—	6,93	2,08	0,198	0,815	0,775	0,032	0	0,3065	0,62175	0,11	− 0,1°		
38	„	„	—	7,81	2,71	0,216	1,03	0,996	0,0512	0	0,2105	0,86075	0,22	+ 0,2°		
							Ortenau.									
39	Offenburg	Bergwein (Weissw.)	0,9961	7,70	2,886	0,304	0,56	0,52	0,082	0	0,1785	0,481	0,114	+ 0,8°		böcksert
40	„	Clevner	0,994	9,90	2,817	0,259	0,715	0,679	0,0288	0	0,2025	0,578	0,1	+ 0,2°		böcksert
41	Sinzheim	Weisswein	1,0025	4,47	2,612	0,278	1,28	1,232	0,0384	0	0,322	1,071	0,18	+ 0,1°		
42	„	„	0,9961	7,00	2,106	0,226	0,88	0,794	0,0288	0	0,104	0,697	0,133	+ 0		

43	Durbach	Elbling	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
44	„	Clevner	0,9944	9,56	2,428	0,221	0,65	0,60	0,04	0	0,1465	0,5367	0,13	− 0,2°	
45	Lauf	Weisswein	0,9962	7,08	1,943	0,274	0,515	0,475	0,032	0	0,1905	0,3797	unt.0,1	± 0	
46	Neuweier	„	0,9979	7,35	2,606	0,235	1,08	1.03	0,04	0	0,2345	0,91275	0,12	+ 0,2°	
47	„	„	0,9989	6,34	2,420	0,264	0,965	0,905	0,048	0	0,1825	0,81375	0,13	+ 0,1°	
48	„	Gemischter Zeller	0,9977	6,60	2,279	0,272	0,745	0,685	0,048	0	0,1625	0,60375	0,11	+ 0,1°	
49	Durbach	Clevner	0,9929	10,14	2,33	0,212	0,635	0,599	0,0288	0	0,18045	0,5088	0,11	± 0	
50	Neuzalz	Rotwein	0,9992	6,71	2,38	0,305	0,91	0,877	0,026	0	0,2505	0,752	unt.0,1	+ 0,3°	

Mittel-Baden.

51	Unter-öwisheim	Weisswein	0,9989	6,27	2,37	0,22	1,085	1,041	0,0352	0	0,3145	0,884	0,1	+ 0,4°	unter0,1
52	„	Rotwein	0,9996	7,06	2,76	0,31	0,905	0,865	0,032	0	0,2785	0,726	0,1428	+ 0,3°	unter0,1
53	Wiesloch	Weisswein	1,0012	4,71	2,349	0,2216	1,085	1,065	0,016	0	0,2745	0,9277	unt.0,1	+ 0,3°	

Bergstrasse.

54	Schriesheim	Weisswein	1,001	4,83	2,20	0,291	0,905	0,855	0,048	0	0,266	0,722	0,101	+ 0,3°	
55	„	„	0,9972	6,95	2,25	0,184	1,07	0,998	0,0576	0	0,3465	0,8247	unt.0,1	+ 0,1°	

Bezirk Mosbach.

56	Neckar-zimmern	Traminer Weisswein	0,9963	8,44	2,48	0,2114	0,735	0,685	0,04	0	0,207	0,5815	0,125	− 0,3°	
57	„	Weiss gemischt	0,9956	8,05	2,247	0,208	0,55	0,5	0,04	0	0,2025	0,39875	0,118	± 0	

Weinbaubezirk:
(Prof

Weinmoste.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Dünger	Traubensorte	Farbe	Schädlinge oder Krankheiten der Reben
1	Hohenstein	östlich bezw. südöstlich	Muschelkalk	—	Portugies. u. Rotelbling	schiller	Peronospora Oidium Tucceri
2	Schozach	südlich	Lehmboden	—	schwarz Riesling	schiller	eigentlicher Mehltau, falscher Mehltau
3	Hohenstein	östlich	Muschelkalk und Lettenkohle	—	Lorenz und schwarz Riesling, blaue Sylv. u. Gutedel	schiller	Peronospora vitic., Oidium Tucceri
4	Schozach	südlich Rothenberg	Tonboden	—	schwarz Riesling	schiller	eigentlicher Mehltau, falscher Mehltau
5	Verrenberg	südlich Berglage	Keuper	—	Portugies., Trollinger, St. Laurent, Burgunder, Riesling, Sylvaner	weiss	Mehltau
6	Kochersteinsfeld	südlich	Muschelkalk und Lehm	—	vorwieg. Sylvaner	schiller	Oidium Tucceri
7	Nordheim	südlich mittlere Lage	Keuper	—	Lemberg.	schiller	Sauerwurm, Oidium Tucceri
8	Thalheim	südlich, südwestl. Berglage	Lehm	Stalldünger u. Kompost	Clevner	schiller	Peronospora Oidium Tucceri
9	Thalheim	südlich, südwestl. Berglage	Ton	Stalldünger u. Kompost	Riesling	weiss	Peronospora Oidium Tucceri
10	Nordheim	südlich hochgelegen	Keuper	—	weiss Riesling	weiss	—
11	Kleinbottwar	südlich	Lebermergel	—	weisse Sylvaner und weiss Riesling	weiss	Schimmel

Von sämtlichen Weinmostproben wurden Doppelanalysen ausgeführt. In allen

Württemberg.

Abel.)

Jahrgang 1899.

Angewandte Gegenmittel	Lesezeit	Fäule	Spezifisches Gewicht (Grade Oechsle)	Gramm in 100 cc: Trockensubstanz (nach der amtlichen Tabelle)	Zucker (gewichtsanalyt.)	Freie Säure (berechnet auf Weinsäure)	Mineralbestandteile	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schwefelsäure (SO_3)	Proz. i. d. Asche: Phosphorsäure (P_2O_5)	Schwefelsäure (SO_3)	Polarisation (Ventzke-Soleil) 200 mm Rohr bei 15° C.
nit Dr. Aschenrands Kupferuckerkalkpulv. bestäubt und geschwefelt	16./17. X.	—	74,3	19,29	15,55	1,079	0,307	0,030	0,013	9,77	4,23	21,5
mit Kupfervitriollösung espritzt und geschwefelt	19. X.	—	83,8	21,78	17,74	1,608	0,317	0,029	0,017	9,15	5,36	23,4
mit Kupferuckerkalkpulv. bestäubt und geschwefelt	19. X.	—	71,6	18,58	14,72	1,144	0,287	0,038	0,013	13,24	4,53	19,2
mit Kupfervitriollösung espritzt und geschwefelt	21. X.	—	86,9	22,59	18,98	1,410	0,295	0,035	0,016	11,86	5,42	25,9
geschwefelt	23./25. X.	—	80,6	20,94	17,03	1,292	0,268	0,034	0,016	12,69	5,97	23,3
—	23. X.	Edelfäule unbedeut.	74,2	19,26	15,71	1,275	0,311	0,045	0,020	14,47	6,43	21,5
geschwefelt	24. X.	Edelfäule gering	73,1	18,97	15,61	1,034	0,242	0,032	0,012	13,22	4,96	22,6
nit Kupfervitriollösung espritzt und geschwefelt	19./20. X.	—	82,6	21,46	18,28	1,219	0,280	0,042	0,017	15,00	6,07	25,0
nit Kupfervitriollösung espritzt und geschwefelt	19./23. X.	Sauerfäule wenig	80,6	20,94	17,74	1,152	0,239	0,028	0,020	11,72	8,37	24,0
—	31. X.	—	79,6	20,68	17,39	1,292	0,264	0,037	0,011	14,02	4,17	25,2
spritzt und eschwefelt	1. XI.	Edelfäule wenig	84,2	21,88	18,81	1,052	0,303	0,057	0,017	18,81	5,61	26,7

·oben konnte Borsäure qualitativ nachgewiesen werden.

Weinbaubezirk:

Jungweine. (Dr.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Spezifisches Gewicht bei 15° C.
1	Würzburg	Stein	Muschelkalk	Sylv., Tram., Rieslg.	0,9964
2	„	„	„	Gem., vorw. Sylv.	0,995[illegible]
3	„	Leisten	„	Sylv., Tram., Rieslg.	0,995[illegible]
4	„	Schalksberg	„	Gem., vorw. Sylvaner	0,9971
5	„	Lindlesberg	„	„ „	0,996[illegible]
6	„	Schlossberg	„	Gem. (Sylv., Tram., Rieslg.)	0,99[illegible]
7	Randersacker	Pfülben	„	Gemischt	0,99[illegible]
8	„	Lämmerberg	„	Sylv., Tram., Rieslg.	0,995[illegible]
9	Zell	Oberzeller Berg	„	Gemischt	0,99[illegible]
10	Heidingsfeld	Katzenberg	„ (tonig)	„	0,99[illegible]
11	„	Katzenberg und Blosenberg	„	Gutedel, Sylv., Elbling	0,99[illegible]
12	Erlabrunn	Rod (Südlage)	„ und Bundsandstein	Sylv., Elbling, Portug., Gutedel	0,99[illegible]
13	„	Ostlage	Muschelkalk	Elbling, Sylv., Gutedel	0,99[illegible]
14	Kitzingen	Mainleite	Keuper	vorw. Sylvaner	0,994[illegible]
15	„	Winterleite	„	Sylv., Rieslg.	0,9972
16	Rödelsee	Küchenmeister	„ (m. Gips)	Gemischt	0,9970
17	Dettelbach	Lamprechtsberg	„	Sylv., Muskat.	0,9977
18	„	Jägerberg	„	„ „	0,9971
19	Eibelstadt	Altenberg	Muschelkalk	Sylv., Elbling	0,9964
20	„	Neuer Berg	Alluvium (Kalk-Sand)	Sylv., Elbling	0,9977
21	Röttingen	Sommerlage	Keuper	Vorw. Sylv., ferner Gutedel und Schwarze Trauben	0,997[illegible]
22	„	Winterlage	„	Vorw. Schwarze Trauben	0,99[illegible]
23	Escherndorf	Berg	Muschelkalk	Vorw. Sylvaner	0,99[illegible]
24	„	Ebene Lage	Alluvium (Kalk-Sand)	Elbling, Sylvaner	0,99[illegible]

Unterfranken.

Omeis.)

Jahrgang 1899.

In 100 *ccm* Wein sind enthalten Gramme										Gesamt-Alkalinität d. Asche (ausgedrückt in *ccm* Normallauge pro 100 *ccm* Wein)	Polarisation (200 *mm* Rohr Grade Wild)	Salpetersäure
Alkohol	Extrakt	Gesamtsäure (berechnet als Weinsäure)	Nichtflüchtige Säure	Gesamt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Glycerin	Zucker	Mineralstoffe	Phosphorsäure			
8,07	2,662	0,828	0,759	0,190	0,028	0,753	< 0,1	0,206	0,0332	1,08	± 0	—
8,77	2,648	0,504	0,444	0,151	0	0,843	< 0,05	0,220	0,025	1,80	— 0,05	vorhanden
8,91	2,636	0,906	0,852	0,225	0	0,663	< 0,05	0,174	0,024	1,28	— 0,08	0
7,60	2,668	0,720	0,652	0,220	0	0,793	< 0,1	0,202	0,044	1,36	— 0,16	0
7,33	2,424	0,726	0,654	0,235	0	0,698	< 0,05	0,190	0,034	1,60	± 0	0
8,49	2,744	0,942	0,888	0,190	0	0,757	< 0,1	0,222	0,030	1,80	+ 0	—
8,77	2,638	0,804	0,750	0,199	0,037	0,804	< 0,05	0,184	0,028	1,08	± 0	Spuren
9,06	2,654	0,774	0,717	0,166	0	0,661	< 0,05	0,182	0,026	1,48	+ 0	0
7,26	2,396	1,005	0,963	0,298	0,094	0,660	< 0,05	0,162	0,024	1,36	+ 0	0
5,89	2,366	1,188	1,143	0,373	0,199	0,519	< 0,1	0,176	0,030	1,16	— 0,04	0
5,89	2,320	1,155	1,128	0,388	0,214	0,551	< 0,1	0,138	0,023	1,16	— 0,04	0
7,46	2,284	1,041	0,998	0,343	0,157	0,745	< 0,05	0,168	0,0153	1,24	+ 0	0
6,21	2,190	1,257	1,232	0,454	0,256	0,438	< 0,05	0,132	0,0166	1,32	— 0,03	0
8,21	2,112	0,798	0,758	0,187	0	0,654	< 0,05	0,164	0,0281	1,72	+ 0	0
6,21	2,006	0,912	0,888	0,232	0	0,556	< 0,05	0,166	0,0153	1,80	± 0	0
8,42	2,864	0,972	0,930	0,205	0	0,863	< 0,05	0,230	0,035	1,92	— 0,03	0
6,79	2,400	0,954	0,915	0,235	0	0,594	< 0,1	0,196	0,0268	2,08	— 0,08	0
6,79	2,230	0,942	0,900	0,232	0	0,574	< 0,1	0,174	0,028	2,04	± 0	0
7,46	2,170	0,894	0,856	0,298	0,040	0,651	< 0,1	0,140	0,015	1,72	+ 0	0
5,83	1,960	0,888	0,852	0,319	0,067	0,503	< 0,1	0,164	0,018	1,68	± 0	0
6.47	2,256	1,164	1,134	0,358	0,136	0,538	< 0,1	0,148	0,0256	1,48	— 0,12	0
6,93	2,3[illegible]4	1,086	1,056	0,373	0,169	0,574	< 0,05	0,144	0,028	1,36	— 0,08	0
8,84	2,548	0,900	0,860	0,232	0	0,837	< 0,1	0,154	0,025	1,60	± 0	0
7,36	2,684	1,154	1,101	0,271	0	0.668	< 0,1	0,156	0,032	1,88	± 0	0

Weinbaubezirk:

(Dr.

Jungweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Spezifisches Gewicht bei 15° C.
25	Fahr	Hecken	Muschelkalk	Syl., Elbling	0,9955
26	„	Mönchsberg	„	„ „	0,9979
27	Castell	Hohnart	Keuper	Sylvaner	0,9971
28	Karlstadt	bez. A	Muschelkalk	Gemischt	0,9967
29	„	bez. B	„	„	0,9988
30	Retzbach	Aus allen Lagen	„	Gemischt	0,9991
31	Retzstadt	Erbsenberg und Buchen	„	Sylv., Elbling	0,9989
32	„	Langenberg und Eichenloch	„	Sylv., Elbling, Gutedel	0,9986
33	Müdesheim	—	„	Gemischt	0,9999
34	„	—	„	„	0,9999
35	Schweinfurt	Lethleite	Keuper	Gemischt, vorw. Sylv.	1,0012
36	„	Obere Mainleite	„	Gemischt, vorw. Sylv.	0,9993
37	Euerdorf	bez. A	Bundsandstein	Gemischt	0,9968
38	„	bez. B	„	„	0,99[illegible]
39	Hörstein	Abtsberg	Gneis	Riesling	1,0015
40	Klingenberg[1])	Obere Lage	Bundsandstein	Sylv., Gutedel, Elbling	—
41	„	Mittlere Lage	„	Elbling, Sylv.	1,0013
42	Miltenberg	Steige	„	Sylv., Riesling	0,9966
43	„	„	„	Sylv., Gutedel	0,9985
44	Homburg	Kallmuth	Muschelkalk	Sylv., Gutedel, Elbling	0,9967
45	Kreuzwertheim	Aus verschiedenen Lagen	Bundsandstein	Sylv., Gutedel	0,9962

[1]) Der Wein ist während des Lagerns verdorben und wurde infolgedessen eine Gesamt-Analyse nicht ausgeführt.

rFranken.

s.)

Jahrgang 1899.

	In 100 ccm Wein sind enthalten Gramme									Gesamt-Alkalinität d. Asche (ausgedrückt in ccm Normallauge pro 100 ccm Wein)	Polarisation (200 mm Rohr Grade Wild)	Salpetersäure
	Extrakt	Gesamtsäure (berechnet als Weinsäure)	Nichtflüchtige Säure	Gesamt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Glycerin	Zucker	Mineralstoffe	Phosphorsäure			
	1,810	0,924	0,870	0,313	0,133	0,388	< 0,1	0,126	0,0179	1,2	— 0,16	ganz geringe Spuren.
	2,470	1,092	1,060	0,361	0,169	0,677	< 0,1	0,137	0,0217	1,28	± 0	0
	2,504	0,972	0,932	0,277	0,073	0,615	< 0,1	0,156	0,026	1,36	— 0,08	0
	1,796	0,740	0,690	0,241	0,025	0,483	< 0,1	0,164	0,014	1,44	— 0,25	0
	2,252	1,128	1,083	0,277	0,229	0,591	< 0,1	0,172	0,010	1,53	— 0,16	0
	2,222	1,038	1,002	0,382	0,154	0,484	< 0,1	0,150	0,021	1,52	— 0,03	0
:	2,226	1,272	1,239	0,448	0,196	0,606	< 0,1	0,122	0,015	1,68	— 0,08	0
2	2,270	1,176	1,148	0,388	0,220	0,566	< 0,05	0,122	0,020	1,12	— 0,04	0
9	2,224	0,866	0,816	0,268	0,040	0,580	< 0,1	0,182	0,028	1,52	+ 0	0
2	1,980	1,050	1,017	0,340	0,166	0,364	< 0,1	0,146	0,033	1,16	— 0,04	0
1	2,404	1,242	1,209	0,292	0	0,379	< 0,1	0,212	0,033	2,12	— 0,04	0
2	2,542	1,224	1,194	0,253	0,019	0,555	< 0,1	0,206	0,030	1,56	— 0,04	0
33	2,238	0,978	0,933	0,208	0	0,444	< 0,1	0,176	0,041	1,72	+ 0	0
92	2,216	1,200	1,142	0,241	0	0,433	< 0,1	0,174	0,031	1,76	— 0,08	0
33	2,800	1,170	1,124	0,310	0,058	0,579	< 0,1	0,230	0,051	1,68	— 0,04	0
57	—	—	—	—	—	0,421	< 0,05	0,222	0,034	—	— 0,04	—
81	2,344	1,242	1,215	0,415	0,061	0,441	< 0,05	0,192	0,025	2,36	+ 0	--
55	1,916	0,746	0,696	0,208	0	0,490	< 0,05	0,188	0,018	1,96	— 0,04	0
15	2,092	1,013	0,963	0,334	0,004	0,462	< 0,05	0,232	0,033	2,2	— 0,04	0
49	2,296	0,696	0,660	0,157	0	0,703	< 0,1	0,200	0,029	1,76	— 0,08	0
,88	1,896	0,732	0,684	0,214	0	0,575	< 0,1	0,220	0,025	2,32	0,04	0

Weinbaubezirk: Unterfranken.

(Prof. Dr. Medicus.)

A) Moste. *Jahrgang 1899.*

Lfde. Nr.	Lage	Ein-geliefert	Spezifisches Gewicht direkt	Spezifisches Gewicht korrigiert	Trocken-substanz %	Mineral-stoffe %	Säure %	Zucker %	Phos-phor-säure %	Alkalinität der Asche cc Normal-alkali	Gesamt-wein-säure %	Freie Wein-säure %	Zucker-freies Extrakt %
	Hofkeller:												
1	Schalksberg, Riesling	4./XI.	1,0788	1,0825	20,91	0,3276	1,27	17,28	0,0399	3,80	0,753	0,183	3,63
2	Schalksberg, Österreicher	6./XI.	1,0692	1,0708	18,27	0,2540	1,17	14,73	0,0344	2,70	0,558	0,153	3,54
3	Stein	7./XI.	1,0813	1,0829	21,47	0,2980	1,01	18,19	0,0304	3,30	0,517	0,022	3,28
4	Stein, Riesling	8./XI.	1,0838	1,0886	22,32	0,4064	0,96	18,65	0,0525	3,60	0,442	0	3,67
5	Leisten, Fels	9./XI.	1,0858	1,0879	22,70	0,3288	1,04	19,16	0,0314	3,70	0,510	0	3,54
6	Innerer Leisten	10./XI.	1,0885	1,0896	23,36	0,3604	0,945	20,00	0,0340	3,90	0,490	0	3,36
7	Schlossberg	11./XI.	1,0764	1,0811	20,33	0,4684	0,937	16,54	0,0587	4,70	0,340	0	3,79
	Juliusspital:												
1	Stein	6./XI.	1,0743	1,0839	20,01	0,4112	1,03	16,11[1]	0,0320	4,30	0,547	0	3,90
2	Rödelsee	6./XI.	1,0506	1,0818	14,79[2]	0,4368	1,08	10,96[2]	0,0413	4,70	0,427	0	3,83
3	Schalksberg	9./XI.	1,0708	1,0755	18,85	0,3172	1,05	15,16	0,0350	3,70	0,600	0,045	3,60
	Bürgerspital:												
1	Stein	8./XI.	1,0758	1,0795	20,12	0,3682	0,93	16,64	0,0384	3,40	0,408	0	3,48
2	Schalksberg	8./XI.	1,0730	1,0756	19,82	0,3472	0,075	15,84	0,0365	3,20	0,502	0,093	3,48
3	Lindlesberg	8./XI.	1,0796	1,0817	21,05	0,3592	1,04	17,31	0,0409	3,40	0,472	0	3,74

[1] Ca. 1,07 % Zucker waren schon vergohren! [2] Ca. [illegible] Zucker waren schon vergohren!

b) *Weine.*

Lfde. Nr.	Lage	Ein-geliefert	Spezifisches Gewicht	Alkohol %	Extrakt %	Mineral-stoffe %	Freie Säure %	Polari-sation ° W.	Schwefel-säure (SO_3) %	Phosphor-säure (P_2O_5) %	Glyzerin %	Flücht. Säure als Essigsäure berechn. %	Alkalinität der Asche ccNorm. KOH	Gesamt-weinsäure %	Alkohol: Glyzerin = 100:	Zucker	Freie Weinsäure
Juliusspital:								**I. Abstich.**									
1	Stein	15./2. 00	0,9972	8,52	2,82	0,2000	0,8025	+ 0	0,0117	0,0295	0,8232	0,0744	1,90	0,195	9,66	0,138	0,0
2	Schalksberg	„	0,9977	7,30	2,52	0,1662	0,795	± 0	0,0153	0,0258	0,7164	0,0768	1,65	0,2381	9,81	0,161	0,0
3	Rödelsee	„	0,9977	8,56	2,88	0,2616	0,915	− 0,1	0,0108	0,0385	0,7974	0,0585	2,47	0,151	9,3	—	0,0
								II. Abstich.									
1	Stein	10./5. 00	0,9970	8,49	2,79	0,2018	0,810	± 0	0,0187	0,0288	0,8292	0,0636	1,90	0,1875	9,76	0,0	0,0
2	Schalksberg	„	0,9975	7,49	2,55	0,1766	0,795	± 0	0,0200	0,0270	0,7435	0,0564	1,65	0,217	9,92	0,13	0,0
3	Rödelsee	„	0,9978	8,32	2,88	0,2306	0,907	− 0,1	0,0122	0,0352	0,8166	0,0540	2,30	0,157	9,81	0,18	0,0
Hofkeller:																	
1	Schalksberg (Riesling)	1./6. 00	0,9974	8,14	2,71	0,1600	1,01	− 0,2	0,0277	0,0298	0,6938	0,0684	1,00	0,3262	8,52	0,27	0,153
2	Schalksberg (Österreicher)	„	0,9973	8,28	2,77	0,2190	0,810	− 0,3	0,0357	0,0337	0,7266	0,0576	1,30	0,161	8,77	0,21	0,0
3	Leisten	„	0,9958	8,87	2,61	0,1848	0,832	+ 0	0,0290	0,0207	0,8022	0,0500	1,55	0,232	9,04	0,17	0,0
4	Ständerbühl	„	0,9956	9,30	2,67	0,1738	0,802	± 0	0,0304	0,0205	0,7922	0,0648	1,20	0,228	8,51	0,17	0,0
Juliusspital:								**III. Abstich.**									
1	Stein	23./9. 00	0,9966	8,36	2,67	0,2020	0,735	± 0	0,0248	0,028	0,8543	0,0360	1,65	0,191	10,21	0,08	0,0
2	Schalksberg	„	0,9974	7,66	2,57	0,1932	0,840	+ 0	0,0272	0,0294	0,7379	0,0615	1,32	0,232	9,63	—	0,034
3	Rödelsee	„	0,9975	8,42	2,86	0,2366	0,922	± 0	0,0140	0,0370	0,8341	0,0465	2,02	0,172	9,90	—	0,0

Gesamtübersicht über

A.

Weinbaubezirk	Zahl der untersucht. Proben.	Spezifisches Gewicht	Gramme: Zucker (Invertzucker)	Gramme: Gesamt-Extrakt
Rheinhessen	92	1,0565—1,1020	—	—
Bergstrasse	27	1,0608—1,0893	13,17—19,98	15,76—23,[illegible]
Rhein- und Maingau . .	21	1,0626—1,1043	13,07—23,58	16,45—27,[illegible]
Württemberg	11	1,0716—1,0869	14,72—18,98	18,58—21,[illegible]
Unterfranken (**Medicus**) . .	13	—	14,73—20,00	18,27—23,[illegible]

B.

Weinbaubezirk	Zahl der untersuchten Proben	Spezifisches Gewicht	Alkohol *g* in 100 *cc*	Auf 100 Alkohol Glyzerin	Extrakt *g* in 100 *cc*	Mineralstoffe *g* in 100 *cc*
Rheinhessen	21	0,9941—1,0013	5,2—9,42	4,73—10,49	2,04—2,66	0,176—0,2[illegible]
Bergstrasse incl. Odenwald	26	0,9930—1,0106	5,95—10,89	7,11—11,07	1,707—3,134	0,1812—0,419
Rheingau u. Maingau	14	0,9951—1,0004	7,46—10,22	6,73—12,00	2,228—3,847	0,182—0,3[illegible]
Baden	57	0.9929—1,0025	3,99—10,14	—	1,79—2,92	0.163—0,31
Unterfranken (**Omeis**)	45	0,9948—1,0015	4,81—9,06	5,3—11,1	1,796—2,864	0,122—0,2[illegible]
Unterfranken (**Medicus**)	13	0.9956—0,9978	7,3—9,3	8,51—10,21	2,52—2,88	0,16—0,26

den Jahrgang 1899.

Moste.

in 100 Kubikzentimetern				
Nichtzucker	Freie Säuren	Gesamt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Mineral-bestandteile
—	0,89—2,08	—	—	—
2,01—5,06	0,705—1,575	0,315—0,758	0—0,182	0,193—0,541
2,50—4,86	0,780—1,771	0,326—0,750	0—0,273	0,283 - 0,520
—	1,034—1,608	—	—	0,239—0,317
3,28—3,9	0,93—1,27	0,34—0,753	0—0,183	0,254—0,468

Weine.

Auf 100 Extrakt Mineral-stoffe	Freie Säure g in 100 cc	Ausnahmen: Berechnet auf 100 Weine wurde beobachtet in Weinen: Extraktrest (= Extrakt — Säure) unter 1	Mehr als 10 Glyzerin auf 100 Alkohol	Weine bei mehr als 0.5 Gesamtglyzerin u. mehr als 10 Glyz. auf 100 Alkohol: Weniger als 1,8 g Extrakt	Weniger als 1 glyzerinfreies Extrakt	Mehr Glyzerin als 2/3 des Extraktes — nichtflüchtige Säure	Weniger als 0,14 Mineralstoffe	Auf 100 Extrakt Mineralstoffe: Mehr als 12	Mehr als 11	Weniger als 9	Weniger als 8	Weniger als 0,4 freie Säure
7,31—11,27	0,48—1,11	0	5	0	0	0	0	0	5	38	19	0
7,35—15,02	0,453—0,983	0	8	0	0	0	0	23	38	19	4	0
5,87—10,74	0,484—1,055	0	57	0	0	0	0	0	0	64	43	0
7,956—14,1	0,45—1,28	—	—	—	—	—	—	10,52	19,3	15,8	1,75	0
5,3—11,6	0,504—1,272	8,8	6,6	0	0	0	13,3	0	4,5	90,9	63,6	0
5,90—9,08	0,735—1,01	0	7,6	0	0	0	0	0	0	92,3	76,9	0

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Schranz.

Über Gasanalyse berichte ich im Anschluss an das Referat im letzten Hefte (Seite 708) weiter.

O. Bleier[1]) hat eine Reihe neuer Vorschläge für gasanalytische Verfahren und Apparate gemacht, die er teils in verschiedenen einzelnen Abhandlungen, teils in einem Buche: »Neue gasometrische Methoden und Apparate«[2]) veröffentlichte, welches auch den Inhalt der einzelnen Publikationen mit enthält. Das letztere ist ursprünglich als Lehrbuch gedacht, beschränkt sich aber zum grössten Teil auf die eigenen Vorschläge des Verfassers; es ist daher nach dessen eigenen Angaben nach keiner Richtung hin vollständig und abgeschlossen. Es enthält aber eine grosse Fülle neuer Vorschläge und Anregungen, von denen im Folgenden eine Anzahl besprochen werden mögen, gewissermafsen als Proben der Gesamt-Publikation.

Zur automatischen Abmessung des für eine Absorptionsgasanalyse zu verwendenden Gasvolumens (100 *cc*) über Wasser empfiehlt der Verfasser Gasmessröhren, die in einem schweren Fusse stehen, mit einem Wassermantel umgeben sind, unten durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn mit einem Niveaugefäss verbunden sind, oben einen Hahn und unten eine gleichfalls mit einem Hahn verschliessbare seitliche Ansatzröhre besitzen. Der Raum zwischen diesen beiden Hähnen beträgt genau 100 *cc*. Man füllt zunächst durch Hochstellen des Niveaugefässes das Messrohr ganz mit Wasser, schliesst den zum Niveaugefäss führenden Kautschukschlauch durch den Quetschhahn, verbindet die obere Öffnung mit dem das zu untersuchende Gas enthaltenden Raum und öffnet dann den unteren seitlichen Hahn. Letzterer soll so eingestellt werden,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2423; **29**, **260**, 1761; **30**, 697, 700, 1210, 2753, 2756, 3124; **31**, 236, 2513; Chemiker-Zeitung **21**, **894**; **22**, 777.

[2]) Wien, Spielhagen und Schurich.

dass das Wasser nur langsam ausfliesst, so dass die Wassertropfen, welche sonst an den Gefässwänden hängen bleiben, von dem sinkenden Wasserniveau mitgenommen werden. Ist alle Flüssigkeit ausgeflossen, so lässt man das Gas noch kurze Zeit weiter durch die Messröhre strömen, um das an den Glaswänden haftende Wasser mit dem Gas zu sättigen. Es erfordert dies bei Gasgemengen, welche Kohlensäure, Chlor, Schwefelwasserstoff enthalten 3—4 Sekunden, bei solchen, die schweflige Säure und ähnliche Gase enthalten, 8—10 Sekunden, bei solchen, in denen Salzsäure oder Ammoniak enthalten ist, 20—30 Sekunden. Dann schliesst man erst den oberen, dann den unteren Hahn und hat nun in dem Rohr genau 100 *cc* Gas mit Feuchtigkeit gesättigt, bei Luftdruck und bei der Temperatur des Arbeitsraumes. Selbst wenn bei Anwesenheit leicht löslicher Bestandteile am Anfang die Zusammensetzung des Gases durch deren Absorption verändert wird, ist nach kurzem Durchströmen das Messrohr mit unverändertem Gase erfüllt.

Wenn nicht gerade die Luft des Arbeitsraumes selbst sondern ein anderes Gas abgemessen werden soll, muss dieses mit einem gewissen Überdruck einströmen. Da es von Zimmertemperatur sein soll, muss es vorher in einem Gasometer in dem Raume aufbewahrt werden (der Verfasser benutzt einfache Glasgasometer, deren Wasser mit Vaselinöl überschichtet ist, welches man vorher mit dem fraglichen Gase schüttelt und so damit sättigt). Wird das Gas einem Schornstein oder dergleichen entnommen, so muss es, um Zimmertemperatur anzunehmen, mit einer kleinen Kautschukpumpe durch eine entsprechend lange Bleirohrleitung eingepresst werden.

Ein solches Messrohr hat der Verfasser zum Beispiel am Orsatapparat angebracht, dasselbe hat oben einen Zweiweghahn, so dass man es sofort nach der Füllung (ohne Ablesung) mit den Absorptionsapparaten verbinden kann. Unten ist ein Dreiweghahn, der einerseits zu dem Niveaugefäss, andererseits zu dem Ablaufrohr für das Wasser führt. Nach den einzelnen Absorptionen wird das Gas wie üblich gemessen.

Auch von der Bunte'schen Gasbürette gibt Bleier eine Modifikation an, bei der dieses Prinzip benutzt ist.

Das Messen des Gases durch Druckbestimmung bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur lässt sich mit Hilfe eines Barometerrohres oder einer oben offenen Niveauröhre ausführen, welche durch ein ⊥-Rohr, einerseits mit einem das Gas enthaltenden Messgefäss, andererseits mit einem hoch oder tief stellbaren Niveaugefäss verbunden ist.

Kennt man das Volumen des Gasgefässes und stellt man durch Heben oder Senken des Niveaugefässes die Sperrflüssigkeit in dem Gasgefäss auf den Nullpunkt ein, so ergibt sich die Menge des Gases aus dem an dem feststehenden Barometerrohr oder Niveaurohr abgelesenen Druck. (Derselbe kann auch am Niveaugefäss selbst abgelesen werden, wenn dasselbe vor einem Mafsstab verschiebbar ist.)

Misst man bei Gasanalysen das Gas vor und nach der Behandlung mit Absorptionsmitteln, so können bei Wegnahme erheblicher Anteile des Gases die Drucke sehr erheblich schwanken, so dass sie sich namentlich bei mit Wasser gefüllten Niveauröhren gar nicht mehr einstellen, respektive ablesen lassen.

Bleier empfiehlt deshalb die Verwendung von Gasgefässen, die aus mehreren über einander befindlichen Kugeln bestehen und je in den Einschnürungen zwischen denselben Marken haben. Die Volumina der Kugeln sind so gewählt, dass der Fassungsraum jeder einzelnen in einfachem Verhältnis zu dem Gesamtvolumen des Gefässes steht. Man stellt dann nach erfolgter Absorption den Gasrest nicht mehr auf das ursprüngliche Volumen sondern zum Beispiel auf $^4/_5$ desselben ein und kann unter Berücksichtigung der Volumverhältnisse jetzt doch aus dem Druck auf die Gasmenge schliessen. Man kann die Genauigkeit der Messung steigern wenn man dem Gasgefäss die Form eines U-Rohres gibt, auf dessen obere Biegung ein Zweiweghahn zum Ein- und Ausströmen des Gases aufgesetzt ist. Beide Schenkel zeigen mehrere kugelige Erweiterungen etwa der Art, dass in einem Schenkel eine grosse Kugel von 40 *cc* Inhalt und darunter mehrere mit 2 *cc* Inhalt sich befinden, während der andere Schenkel mehrere von 10 *cc* aufweist. Die beiden unteren Enden des Messrohres sind mit dem Niveaugefäss verbunden, aber so, dass die Verbindung jedes derselben separat abgestellt werden kann. Ausserdem ist ein Niveaurohr zur Druckablesung vorhanden. Man kann so noch grössere Abstufungen in dem Volumen erzielen, auf welches man das Gas einstellt.

Eine neue Kompensationsmethode, welche besonders zur Untersuchung von Luft oder Gasgemengen von annähernd bekannter Zusammensetzung dienen soll, gibt Bleier gleichfalls an. Das Verfahren besteht darin das Volumen zu bestimmen, welches ein mit Wasserdampf gesättigtes eingeschlossenes Luftquantum einnehmen muss, um denselben Druck zu besitzen, wie das zu untersuchende Gasgemenge unter gleichen Bedingungen. Das Gasgemenge wird nach jeder vorgenommenen Absorption

entweder auf das vorhergehende Volumen oder auf ein kleineres Volumen, das jedoch zum Anfangsvolumen in einem bestimmten Verhältnis stehen muss, gebracht.

Bleier beschreibt zu diesem Zwecke einen mit einem Pettersson-schen Differentialmanometer ausgerüsteten Apparat. Derselbe besteht aus zwei Pipetten, die oben durch das Manometer verbunden sind und durch zwei Hähne mit diesem entweder in Kommunikation treten, oder von ihm abgeschlossen werden können. Ein Reservoir, das durch Schläuche und Verteilungsrohr mit den unteren Enden der Pipette verbunden ist, gestattet die Einstellung der Gasvolumina. Die Einstellung des Apparates vor Einführung eines anderen Gases geschieht in der Weise, dass man in jede Pipette ein bestimmtes Luftvolumen bis zu einer bestimmten Marke einbringt. Durch die Hähne bringt man die Pipetten in Kommunikation, wobei der Index des Manometers, ein Flüssigkeitstropfen, sich etwa an der tiefsten Stelle befindet. Hat man eine Gasmenge, deren Anfangsvolumen dem der Luftmenge gleich war, nun einer Absorption unterworfen und wieder in die Pipette eingefüllt aber durch Verdünnung auf das Anfangsvolumen gebracht, so tritt nach Öffnung der Hähne eine Verschiebung des Index ein. Um diesen wieder in seine ursprüngliche Lage zu bringen, muss das in der zweiten Pipette befindliche Luftvolumen einer Verdünnung unterworfen werden. Dieser Betrag lässt sich durch den graduierten Teil der Pipette messen. Die Pipetten sind von einem Wassermantel umgeben. Temperaturschwankungen können, da sie für beide Pipetten gleich gross sind, keinen schädlichen Einfluss ausüben. Ebenso verhält es sich mit dem schädlichen Raum.

Bleier gibt ausser dem beschriebenen Apparat auch eine ausführliche Anweisung zur Benutzung desselben bei Gasgemengen unbekannter Zusammensetzung. Der Verfasser beschreibt ferner Gasmessröhren mit Reserveräumen.

Dieser Apparat ermöglicht unter konstantem Druck eine ein bestimmtes Volumen umfassende Graduierung auch für andere Volumina anwenden zu können.

Erwähnen will ich hier noch den Universalapparat des Verfassers zur technischen Gasanalyse, der ein Mittelding zwischen der Hempel-schen Gasbürette und dem Orsatapparat darstellt, insofern die Gasbürette mit den häufiger vorkommenden Gasabsorptionsapparaten, wie bei Orsat, dauernd verbunden ist, während Absorptionsapparate, die

weniger häufig benutzt werden, je nach Bedarf angeschlossen werden können.

Zu diesem Zwecke ist die Gasbürette am oberen Ende mit einem Vielweghahn versehen, dessen Ansätze zu den einzelnen neben einander angeordneten Absorptionsapparaten führen. Eine weitere Kapillare gestattet die Anfügung anderer Absorptionsapparate.

Zur Verbrennungsanalyse hat Bleier Verbrennungskapillaren empfohlen, die zwischen Messvorrichtung und Gaspipette eingeschaltet werden und in einer Erweiterung des sonst kapillaren Rohres zwei Platindrähte enthalten, zwischen denen man dauernd einen Funkenstrom übergehen lässt. In Folge der nur kapillaren Verbindung zwischen Verbrennungsraum und dem die eigentliche Gasmenge enthaltenden Raume pflanzt sich, selbst beim Durchleiten reinen Wasserstoff-Knallgases, die Verbrennung nicht in letzteren fort, sondern vollzieht sich ganz ruhig.

Zur Gastitrierung, das heisst Bestimmung eines Gasbestandteiles durch Absorption und Ermittelung der Menge des gelösten Stoffes durch Titration hat Bleier eine Vorrichtung angegeben, welche gleichzeitig auch absorptiometrische Gasanalysen durch Messung des Gasrestes auszuführen erlaubt.

Der Apparat besteht aus einer Glaskugel, welche in einem eisernen Gestell befestigt und oben mit einem Zweiweghahn, unten mit einem Dreiweghahn versehen ist. Ersterer ist mit einem Trichterchen in Becherform, sowie mit einem Gaszuführungsrohr ausgerüstet. Der untere Hahn hat eine Auslaufspitze und einen seitlichen Ansatz zur Verbindung mit einem Schlauch, der zu einer graduierten Niveauröhre führt, die bei Absorptionsanalysen mit einer entsprechenden Flüssigkeit gefüllt wird. Die Volumverminderung in der Kugel kann dann direkt am Niveaurohr abgelesen werden. Soll eine Titrierung ausgeführt werden, so kann man solche Flüssigkeiten (wie Wasser — für Salzsäure und Ammoniak —, doppeltkohlensaures Natron — für schweflige Säure —), deren Menge bei der späteren Titration nicht in Betracht kommt, direkt durch das Trichterchen einführen. Nach erfolgter Absorption zieht man die Flüssigkeit durch den unteren Hahn in ein evakuiertes Kölbchen, in dem später die Titration vorgenommen wird, und wäscht die Kugel mit Wasser nach. Flüssigkeiten, die man zurücktitrieren, von denen also eine bekannte Menge zur Titration kommen muss, (wie Barytwasser für Kohlensäure oder Kalilauge für andere Säureanhydride) füllt man in das Niveaurohr

und lässt sie von dort in die Kugel eintreten, so dass man ihre Menge dann ablesen kann. In der abgelassenen Flüssigkeit titriert man dann in bekannter Weise. Von den anzuwendenden gastitrimetrischen Normallösungen soll 1 *cc* einem Kubikzentimeter des betreffenden Gases im Normalzustande entsprechen.

Zur Ausführung technischer Gasanalysen hat O. Tollens[1]) einen sehr einfachen und handlichen Apparat konstruiert.

Eine kugelförmige Gaspipette endigt unten in ein durch einen Glashahn abschliessbares Kapillarrohr, oben geht sie in ein mit einer Einteilung versehenes zylindrisches Glasrohr über, in welchem ein dicht schliessender Kolben auf und ab bewegt werden kann. Oben, etwas unter dem höchsten Stand des Kolbens, hat der zylindrische Teil eine seitliche Ansatzröhre. Der Inhalt des Apparates vom Hahn bis zur oberen Marke beträgt 100 *cc*.

Man leitet bei ganz hochgezogenem Kolben das zu untersuchende Gas durch das seitliche Ansatzrohr ein, schiebt den Kolben bis zur 0-Marke nieder und schliesst den Hahn, so dass man nun 100 *cc* abgemessen hat. Taucht man die Kapillare in eine Absorptionsflüssigkeit, öffnet den Hahn und schiebt den Kolben in die Höhe, so tritt Flüssigkeit in die Kugel, kann dort geschüttelt werden und auf das Gas wirken. Man kann sie dann durch Herabdrücken des Kolbens wieder entfernen und an dem Stand des Kolbens das Restvolumen des Gases ablesen.

Es lassen sich hinter einander mehrere Absorptionsflüssigkeiten zur Anwendung bringen.

Ein als Universaleudiometer bezeichnetes Instrument von G. H. Woollatt[2]) kann zu Gasmessungen auch dann benutzt werden, wenn Temperatur, Druck und Volumen beträchtlich schwanken.

Die Vorrichtung ist ein U-Rohr, dessen kürzerer Schenkel von einem Wassermantel umgeben ist. Ein Trichterrohr, welches am oberen Ende mit dem Schenkel verbunden ist, kann mit diesem durch einen Dreiweghahn kommunizieren. Der Schenkel ist genau graduiert und zur Explosion mit elektrischer Zündung eingerichtet, eine bewegliche Zeigerstange innerhalb des Mantels gestattet Messungen zwischen weiten Grenzen. Der längere, oben offene und etwa 1 *m* lange Schenkel besitzt eine bewegliche Skala und unten einen Ablasshahn zur Einstellung.

---

1) Zirkular der Elektrizitäts-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat, Göttingen.

2) Chem. News 82, 151.



Einen Apparat für gasanalytische Untersuchungen beschreiben Th. Pfeiffer und O. Lemmermann[1]). Derselbe wurde zum Zwecke des Studiums von Denitrifikationsvorgängen konstruiert, kann aber auch zu anderen gasanalytischen Untersuchungen dienen und gestattet das Auffangen einer grösseren Gasmenge, von der aliquote Teile leicht in andere Gefässe übergeführt werden können. Die Gase werden nicht gemessen, sondern aus dem verdrängten Quecksilber dem Gewicht nach bestimmt. Der wesentlichste Teil des ganzen Apparates ist das Sammelgefäss von der Gestalt eines umgestülpten Scheidetrichters, der auf einem starken Dreifuss ruht und durch einen Stopfen mit 5 Röhrenabzweigungen an seiner unteren Verengung verschlossen ist. Die eine dieser Abzweigungen führt durch Schlauch- und Röhrenverbindungen zu dem Gasentwicklungskolben mit Trichterrohr und einer dünnen Kapillare, die zweite Abzweigung führt vermittels Schlauchs und umgebogenen Röhrchens mit ausgezogener Spitze in das Wägegefäss.

Der dritte Ansatz ist durch einen Schlauch mit dem sogenannten Standrohr verbunden, welches durch Schlauch mit dem durchbohrten Hahnkern des Sammelgefässes in Verbindung gebracht ist, und den Stand des Quecksilbers in genanntem Gefäss angibt.

Will man ein Gasvolumen auf den atmosphärischen Druck bringen, so ist das Niveau des Quecksilbers in dem Standrohr durch Heben oder Senken eines Barometerrohres, welches mit dem vierten Ansatz verbunden ist, mit dem Niveau des letzten Rohres in gleiche Höhe zu bringen. Der fünfte Ansatz des Sammelgefässes führt zu dem Einfülltrichter.

Alle nötigenfalls zu verstellenden Teile des Apparates haben eine Grob- und Feineinstellung. Zur Erleichterung des Einstellens der Niveaus ist hinter dem Apparat eine Glasplatte nebst Zeiger angebracht.

Eine Absorptionspipette für Gasanalysen, die V. O. Sivén[2]) angibt, hat den Vorzug, dass das Gas in feinen Blasen durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchgetrieben wird, und letztere deshalb zu sehr energischer Wirkung gelangt. Ein zylindrisches, unten offenes Glasrohr endigt oben in eine Kapillare und enthält eine zweite nahezu zum unteren Ende reichende zweite Kapillare, die oben in das weitere Glasrohr eingeschmolzen ist. Beide Kapillaren endigen oben in einen gemeinsamen Zweiweghahn. Die längere Kapillare ist unten hakenförmig nach oben umgebogen.

---

[1]) Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen **50**, 143.

[2]) Skandinavisches Archiv für Physiologie **10**, 335; vom Verfasser eingesandt.

Der ganze Zylinder wird mittels eines Stopfens in einen weiteren die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Zylinder eingesetzt. Der letzteren oben abschliessende Gummistopfen trägt in einer Bohrung ein Rohr, welches entweder in den Arbeitsraum, oder — wenn die Absorptionsflüssigkeit nicht mit Luft in Berührung kommen soll — in ein mit indifferentem Gas gefülltes, mit Wasserverschluss versehenes Gefäss führt.

Verbindet man zu Anfang durch entsprechende Hahnstellung die kurze Kapillare mit einer Saugvorrichtung, so kann man den eigentlichen Absorptionszylinder völlig mit Absorptionsflüssigkeit füllen. Man verbindet dann mit dem das zu untersuchende Gas enthaltenden Gefäss, drückt durch kurzes Öffnen des Hahns nach der kurzen Kapillare eine etwa in diese gelangte Flüssigkeitsmenge aus derselben, stellt dann den Hahn um und führt so das Gas durch die lange Kapillare ein. Es strömt wie bei einer Waschflasche durch die Flüssigkeit und sammelt sich oben im Zylinder, von wo es nach Umstellen des Hahnes wieder in die Messröhre zurückgesaugt werden kann.

Eine einfache Absorptionspipette hat schon vor längerer Zeit A. Lidow[1]) beschrieben. Dieselbe, ein gewöhnlicher Trichter mit ausgezogenem Hals, wird mit ihrem breiten Teil in die Flüssigkeit gestülpt und an dem kapillar ausgezogenem Ende mit einer Hempel'schen Bürette in Verbindung gebracht. Dadurch, dass der Trichter sich in der Absorptionsflüssigkeit befindet und ausserdem noch mit Glaswolle gefüllt ist, wird beim Heben und Senken der Bürette dem Gas eine sehr grosse Flüssigkeitsoberfläche geboten und so schnellstes Absorbieren erreicht.

Eine von L. L. de Konink[2]) vorgeschlagene Kombination der Bunte'schen und Winkler-Hempel'schen Gasbürette, eine von A. H. White[3]) empfohlene Modifikation der Hempel'schen Bürette, die von dem Verfasser mit einem abgeänderten Pettersson'schen Korrektionsrohr kombiniert worden ist, eine von A. le Docte[4]) angegebene, im allgemeinen Prinzip dem Orsat'apparate gleichende gasanalytische Vorrichtung, einen von R. Zeller[5]) speziell zur Bestimmung

[1]) Russ. phys. chem. Gesellsch. 1894. S. 37; durch Chemiker-Zeitung **18**, R. 101.

[2]) Chemiker-Zeitung **20**, 405.

[3]) The Journal of the American chemical Society **22**, 343.

[4]) D. R. P. 107590; durch Chemiker-Zeitung **24**, 375.

[5]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 692.

der in kleinen Mengen vorhandenen Bestandteile (Methan und Kohlensäure) in Ausziehwetterströmen empfohlenen Apparat, eine Vorrichtung für absorptiometrische Gasanalyse von Curio[1]) und ein von W. A. Bone[2]) vorgeschlagenes Messinstrument für kleine Gasmengen kann ich, als auf bekannten Prinzipien beruhend, hier nur erwähnen.

In gleicher Weise kann ich eine Abänderung, die J. Geppert[3]) an seinem früher beschriebenen Apparat[4]) angebracht hat, so dass derselbe ausser zur Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff auch für die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Azetylen benutzt werden kann, hier nur unter Hinweis auf das Original anführen.

Eine Korrektionsvorrichtung für Schwankungen von Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfes während der Dauer einer Gasanalyse hat O. Binder[5]) angegeben. Ein oben mit einem Hahn verschliessbares, mit einer kuglichen Erweiterung versehenes Rohr ist mit einem Niveaurohr durch einen Schlauch verbunden. Letzteres hat eine Marke und ist vor einem Mafsstab auf- und abschiebbar.

Das Hauptrohr besitzt ebenfalls eine Marke, auf welche man bei geöffnetem Hahn zu Beginn der Analyse die Sperrflüssigkeit durch Verschieben des Niveaurohrs einstellt. Ändert sich nun im Lauf der in einem neben dem Korrektionsrohr aufgestellten Apparat ausgeführten Gasanalyse Druck oder Temperatur der Luft, so wird die Sperrflüssigkeit in dem Korrektionsrohr, dessen Hahn nach der Einstellung geschlossen wurde, jetzt nicht mehr auf der Marke einstehen. Führt man dies durch Verschieben des Niveaurohres wieder herbei, so kann an dem Mafsstab abgelesen werden, wie viel das Niveaurohr gehoben und gesenkt werden musste. Aus dieser Verschiebung lässt sich in einfacher Weise ersehen, mit welchem Faktor das im gasanalytischen Apparate abgelesene Volumen zu multiplizieren ist, um es auf die Verhältnisse zu reduzieren, unter denen die Analyse begonnen wurde.

Bemerkungen zu dem von Bodländer[6]) beschriebenen Gasgravimeter macht K. Kohlrausch[7]). Dieser hebt hervor, dass in Folge des von der Quecksilbersäule ausgeübten Druckes der Absorptions-

1) D. R. P. 98667; durch Chemiker-Zeitung **22**, 972.
2) Chem. News **78**, 9.
3) Pflügers Archiv **69**, 472; durch Chemiker-Zeitung **23**, 936.
4) Vergleiche diese Zeitschrift **22**, 405 und **25**. 89.
5) Die Chemische Industrie 1898 Nr. 32; vom Verfasser eingesandt.
6) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 234.
7) Tonindustrie-Zeitung **19**. 563; durch Chemiker-Zeitung **19**, 326.

koëffizent nicht immer gleich gesetzt werden darf, vielmehr einen schwankenden Wert besitzt. Nach Kohlrausch ist ferner übersehen worden, dass gelöste Gase nicht in dem Maſse wieder aus einer Lösung entfernt werden, wie sich der Druck vermindert. Dieses wird von dem Verfasser experimentell bewiesen. In Folge der erwähnten Übelstände und auch wegen der geringen Handlichkeit des Gasgravimeters kann ihn der Verfasser nicht als Kontrollapparat für die Technik empfehlen.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch einige Instrumente erwähnt, die F. Salomon[1]) schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat und die eine sehr einfache Reduktion gemessener Gasvolumina erlauben, zum Teil aber durch die von der üblichen Thermometerskala abweichende Teilung wohl wenig Anklang gefunden haben. Im Anschluss hieran führe ich auch ein von dem gleichen Verfasser angegebenes Instrument zur Reduktion von Wägungen auf den luftleeren Raum[2]) an.

Eine Anzahl gasanalytischer Apparate haben L. M. Dennis und C. G. Edgar[3]) in Bezug auf ihre Genauigkeit und die Schnelligkeit, mit der sie Gase absorbieren, geprüft. Die Verfasser fanden, dass Hempel's Apparat die besten Resultate bei der Absorption von Kohlensäure liefert und dass dieser Apparat bei der Bestimmung auch dann noch genaue Resultate gibt, wenn die Menge des Kohlendioxydes bis zu 40 $^0/_0$. des Gasgemenges beträgt. Der Analysenfehler beträgt selbst in diesem Falle nicht mehr als 0,5 $^0/_0$, dabei ist die Absorption eine sehr rasche. Das Gleiche gilt für die Bestimmung von Kohlenoxyd, die allerdings in Bezug auf Genauigkeit vom Orsat- und Elliot-Apparat übertroffen werden kann, wenn die Zeit zur Absorption verlängert wird.

Ausser den drei genannten gasanalytischen Apparaten haben die Verfasser eine von Honigmann beschriebene Bürette und die bekannte Bunte'sche Bürette geprüft; auch sie stehen an Wirksamkeit und Genauigkeit dem Hempel'schen Apparat nach.

Auf die Notwendigkeit gasometrische Apparate auf die Richtigkeit der Graduierung zu prüfen, weist L. L. de Koninck[4]) hin, indem er einerseits daran erinnert, dass solche Apparate teils nach Mohr'schen, teils nach wahren Kubikzentimetern

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 687.

2) Ebenda 1896, S. 529.

3) The Journal of the American chemical Society **19**, 859.

4) Chemiker-Zeitung **20**, 460.

geteilt seien und dass namentlich bei Eudiometern nicht selten die Graduierung durch Einfüllen von abgemessenen Flüssigkeitsmengen ohne Berücksichtigung des bei der Gasmessung im umgekehrten Sinne auftretenden Meniskus bewirkt werde. Der Verfasser beschreibt die Art dieser Nachprüfung und gibt eine dazu geeignete Vorrichtung an, hinsichtlich deren auf das Original verwiesen sei.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen beschreiben H. Moissan und H. Gautier[1]) Apparat und Methode. Wie die Verfasser hervorheben, soll die Methode vor denjenigen von Raoult, sowie von Chancel bedeutende Vorzüge besitzen, im Prinzip ist sie dem Dumas'schen Verfahren ähnlich. Man bestimmt die Differenz der Gewichte zwischen einem gleichen Volumen Luft und Gas, welche beide bei ein und derselben Temperatur und gleichem Druck gemessen sind. Bezeichnet man mit p die Differenz der Gewichte, mit v das Volumen beider Gase zusammen bei der Temperatur t und mit H den herrschenden Atmosphärendruck, so ergibt sich das spezifische Gewicht x nach der Gleichung:

$$p = v \times 0{,}001293\,(x - 1) \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t}$$

$$x = 1 + \frac{760\,.\,p\,(1 + 0{,}00367\,t)}{0{,}001293\,.\,v.\,H.}$$

Der Apparat besteht aus einem Messrohr, das mit einem Quecksilberreservoir und einem Dreiweghahn in Verbindung steht. Letzterer kann die Verbindung mit einer Kapillare zum Einfüllen des Gases oder mit einem aufgeschliffenen und mit Hahn versehenen Kölbchen von 100 *cc* herstellen.

Um bei ganz gleicher Temperatur und gleichem Druck zu arbeiten, füllt man das Kölbchen mit Luft, die Messröhre mit Gas und lässt dann über Nacht stehen. Am anderen Tage öffnet man den Hahn des Kölbchens etwas, schliesst dann und bringt zur Wägung. Nach Evakuierung des Kölbchens kann dann ein gleiches Volumen Gas mittels des Quecksilbergefässes eingedrückt werden, welches dann ebenfalls zur Bestimmung der Gewichtsdifferenz p der Gase gewogen wird.

Untersuchungen über die Tensionen des gesättigten Wasserdampfes bis zu dem kritischen Punkte und über eine Bestimmung des letzteren haben L. Cailletet und E.

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 7. Série 5, 568.

Colardeau[1]) ausgeführt. Da die gebräuchlichen Methoden, Wasser in Glasröhren zu erhitzen aus dem Grunde zu verwerfen sind, weil Glas bei hohen Temperaturen durch Wasser stark angegriffen wird, so haben die Verfasser einen Apparat konstruiert, bei dem das Wasser in einem innen mit Platin ausgelegten Eisenrohr erhitzt wird. Dieses steht in einem Bade und ist an seinem unteren Ende mit einer dünnen und biegsamen Stahlröhre verbunden, welche die Verbindung mit einem dem ersten Rohr gleich weiten herstellt. Das letztere kommuniziert mit einem Manometer und einer Pumpe, welche den Zweck hat, nach Bedarf Wasser in den Apparat zu drücken.

Beobachtet man die verschiedenen Temperaturen und Drucke, und bildet man mit denselben Kurven in der Weise, dass man die Temperaturen als Abszissen und die Drucke als Ordinaten aufträgt, so wird man finden, dass die korrespondierenden Werte bei einem gewissen Punkte zusammentreffen, den die Verfasser als den kritischen annehmen.

Über ein exaktes Verfahren zur Ermittelung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische, berichteten V. Meyer und A. Münch.[2]) Die Verfasser benutzten zu den erforderlichen Messungen ein Luftthermometer, in dessen Kugel das Explosionsgefäss hineingebracht wurde. Die Erhitzung geschah durch Eintauchen des Apparates in einen Tiegel, welcher mit einer Mischung von gleichen Teilen Zinn und Blei gefüllt war, und zwar entweder durch direktes Eintauchen oder durch Einsetzen in eine Metallhülse, die ihrerseits in den Tiegel eingesetzt war. Die Verfasser konnten feststellen, dass für Knallgas eine scharf fixierte Entzündungstemperatur nicht besteht. Die Stärke der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ändert die betreffende Temperatur nicht, auch scheint es gleichgültig, ob das Gas feucht oder trocken ist. Glassplitter und Quarzsand setzen die Entzündungstemperatur nicht herab, die Gegenwart von Platin bewirkt eine stille Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Die mittlere Entzündung des Knallgases wurde zu 650° gefunden.

Ausser dem Knallgas wurden auch andere brennbare Gase, mit Sauerstoff gemengt, in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Kohlenoxyd und ebenso Schwefelwasserstoff explodierten nur in wenigen Fällen, die gefundenen Temperaturen schwankten sehr unter einander. Leicht

[1]) Comptes rendus **112**, 1170.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **26**, 2421.

war die Explosion mit Kohlenwasserstoffen. Für Methan wurde gefunden 656°—678°, für Äthan 622°—605°—622°, für Äthylen 577°—590°—577°, für Azetylen etwa 510° Propan 545°—548°, Propylen 497°—511°, Isobutan 545°—550°, Isobutylen 537°—548° und für Leuchtgas 647°—649°.

Im allgemeinen ergiebt sich aus den Versuchen, dass die Entzündungstemperatur der Kohlenwasserstoffe mit steigendem Kohlenstoffgehalt sinkt, auch mehrfache Kohlenstoffbindung vermehrt die Entzündlichkeit.

Die Grenzen der Verbrennbarkeit von wasserstoff- und kohlenstoffhaltigen Gasen in grosser Verdünnung durch Luft ermittelte A. Gautier[1]). Wasserstoff mit dem 5000fachen Volumen wasserstofffreier Luft gemengt, verbrennt auch in dieser Verdünnung vollkommen quantitativ beim Überleiten über eine zur Rotglut erhitzte 70 Zentimeter lange Kupferoxydschicht.

Die Versuche mit Methan ergaben, dass die Menge des verbrannten Gases mit der Luftverdünnung abnimmt. Beträgt seine Menge $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{3}{10000}$, so verhält es sich wie ein Gemenge von Methan und kleinen Mengen Wasserstoff, es bilden sich höhere Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff und dieser verbrennt rascher als jene. Mischt man Methan so weit mit Wasserstoff, dass sein Gehalt nur $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{3}{10000}$ beträgt, so scheint es, als ob sein eigener Wasserstoff leichter verbrenne, als wenn Methan allein verbrannt wird, der Kohlenstoff dagegen scheint durch die grossen Mengen Wasser, die hier auftreten, langsamer verbrannt zu werden.

Die Schwierigkeiten, welche bei der Bestimmung von Methan und Wasserstoff im Leuchtgas durch Explosion auftreten und einerseits auf der (geringen) Löslichkeit beider Gase in Wasser und andererseits darauf beruhen, dass bei Verwendung von Luft ein Teil des Stickstoffs zu Stickstoffdioxyd verbrannt wird, lassen sich nach A. H. Gill und S. P. Hunt[2]) vermeiden, wenn man Quecksilber als Sperrflüssigkeit und statt Luft reinen Sauerstoff benutzt.

Gill und Hunt haben sich Gemenge von Methan und Wasserstoff hergestellt und diese dann der Untersuchung unterworfen, die besten

[1]) Comptes rendus **130**, 1353.

[2]) The Journal of the American chemical Society **17**, 986.

Resultate wurden erhalten, wenn kurz nach einander zweimal explodiert wurde. Zur Explosion benutzten die Verfasser einen von Gill[1]) beschriebenen Apparat, bestehend aus einem runden und dickwandigen, etwa 250 *cc* fassenden Gefäss mit am Boden befindlichem Hahnrohr für den Zufluss und Abfluss des Quecksilbers und oberer Kapillare zur Einführung der Gase. Zwei Platindrähte, die mit ihren Enden einander gegenüber stehen, dienen dazu, den elektrischen Explosionsfunken überspringen zu lassen.

Die Bestimmung des Wasserstoffs in dem Gasrest, welcher bei der Analyse von Leuchtgas nach Absorption von CO_2, schweren Kohlenwasserstoffen, des Sauerstoffs und Kohlenoxyds verbleibt, kann man nach C. Schmidt[2]) mit aus dem Explosionsversuch berechnen, wenn auch nur mit einer $^1/_4$ so grossen Genauigkeit, wie durch Verbrennung.

20 *cc* des in einer Bunte'schen Bürette gemessenen Gasrestes werden in einer Hempel'schen Pipette mit 125 *cc* Luft verbrannt, CO_2 absorbiert und die Gesamtkontraktion abgelesen. Der Sauerstoffrest, welcher nicht mehr als 2—5 *cc* betragen soll, wird durch Phosphor absorbiert und der ganze Stickstoff abgelesen. Von diesem hat man den durch Luft zugesetzten abzuziehen, um den im Gasrest befindlichen Stickstoff zu ermitteln. Zur Berechnung von H und CH_4 dienen die Formeln

$$H = {}^4/_3 (K + C) - 2 V$$
$$CH_4 = V - {}^1/_3 (K + C)$$

V bedeutet den Verbrauch an Sauerstoff, C die Kontraktion, K die Kohlensäure. Schmidt gibt zwei Analysen, eine von Steinkohlengas, eine von karburiertem Wassergas an.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemengen, macht Fr. C. Phillips[3]) Mitteilungen. Die Verbrennung mit Palladiumasbest, nach den Angaben von Winkler, scheint dem Verfasser insofern gefährlich, weil durch höhere Temperaturen zu leicht auch andere Gase verbrennen können. Der Verfasser bedient sich, zur Vermeidung jeglicher anderen Verbrennung, eines U-förmigen Rohres von 3 Millimeter innerer Weite, dessen Enden im spitzen Winkel nach abwärts gebogen sind. Das U-förmige Stück enthält in seinem unteren Teil

[1]) The Journal of the American chemical Society **17**, 771.

[2]) J. f. Gasbel. **48**, 231; durch Chem. Centralblatt **71**, (5. F. 4. Jahrgang) I, 923.

[3]) The Journal of the American chemical Society **28**, 354.

Palladiumasbest, es steht in einem mit Wasser gefüllten und aussen versilberten Metallgefäss. Dieses ruht auf drei inneren Ansätzen eines beiderseits versilberten, oben und unten offenen Zylinders und wird durch einen Brenner bis nahe zur Siedehitze des Wassers erwärmt. Das eine Ende des gebogenen Rohres ist mit einer Gasbürette, das andere Ende mit einer Hempel'schen Pipette verbunden.

Über Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff neben einander durch Verbrennung berichten L. M. Denis und C. G. Hopkins[1]). Die Verfasser benutzen einen dem Winkler'schen Grisoumeter[2]) ähnlichen Apparat, dem durch eine entsprechende Vorrichtung Sauerstoff oder Luft allmählich zugeführt werden kann, so dass die Verbrennung stetig und nicht auf einmal verläuft, wodurch eine Oxydation des Stickstoffs auf ein Minimum beschränkt wird.

Die von den Verfassern benutzte Verbrennungspipette zeigt in Bezug auf die Art der Zuführung des elektrischen Stromes eine recht praktische Einrichtung. Ein beiderseits offenes Glasrohr ist durch einen einfach durchbohrten Stopfen gesteckt und kann mit diesem in die Verbrennungspipette eingesetzt werden. Durch die Glasröhre ist ein Kupferdraht geführt, der am äusseren Ende in einer Polklemme endigt, welche mit Gummischlauch und Drahtüberbindung das Glasrohr luftdicht abschliesst. Um das Glasrohr windet sich aussen ein zweiter Kupferdraht bis an das innere Ende, dort sind beide Kupferdrähte durch eine Platinspirale verbunden. Die Verbrennungspipette wird zu Anfang des Versuchs ganz mit Quecksilber gefüllt und dann das vorher in einer Gasbürette abgemessene Gas in dieselbe eingeführt. Nachdem dieses geschehen, füllt man die Bürette mit Sauerstoff, bringt die Platinspirale mittelst eines elektrischen Stromes zum Rotglühen, lässt nun durch Öffnen eines Quetschhahnes Quecksilber in die Gasbürette einfliessen und drückt hierdurch die nötige Menge Sauerstoff allmählich in die Pipette. Die Verbrennung vollzieht sich stetig und ohne Explosionserscheinung. Hat man starke elektrische Ströme zur Hand, so lässt man diese einen Rheostaten passieren, die Verfasser verwenden einen Rahmen mit Neusilberdrahtwindungen.

Nach Einführen sämtlichen Sauerstoffs erhält man die Spirale noch etwa 1 Minute im Glühen, führt dann das in der Pipette vorhandene

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **19**, 179.
[2]) Diese Zeitschrift **28**, 288.

Gas in die Bürette zurück und misst sein Volumen. Die zur Verbrennung gelangende Gasmenge und auch der Sauerstoff sollen je nicht mehr als 100 *cc* betragen, und ebenso soll der Gasrückstand dies angegebene Volumen nicht überschreiten. Die Gasmenge in der Pipette soll so gross sein, dass das Quecksilber nicht bis zur Platinspirale steigt, weil hierdurch Kurzschluss entstehen würde.

Hat man ein Gemenge von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, so wird nach geschehener Verbrennung der Rückstand der Gase gemessen, die Kohlensäure absorbiert und wieder gemessen. Nunmehr bringt man in die Pipette eine gemessene Menge Wasserstoff und verbrennt den Überschuss an Sauerstoff, der sich aus der nun erhaltenen Kontraktion berechnen lässt und, vom angewandten Volumen Sauerstoff abgezogen, das zur Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan verbrauchte Volumen ergibt.

Zur Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen (aus denen andere Gase durch Absorption entfernt sind) bedient sich Ed. Jäger[1]) der fraktionierten Verbrennung mit Kupferoxyd. Leitet man das Gas zunächst nur bei einer (durch ein Thermometer kontrollierten) Temperatur von 250° über das Kupferoxyd, so wird nur der Wasserstoff verbrannt und kann aus der Volumenabnahme ermittelt werden. Erhitzt man dann, nach Entfernung des Thermometers, auf Rotglut, so verbrennt das Methan. Der Rest, der wieder gemessen wird, ist Stickstoff.

Über die fraktionierte Verbrennung des Gemisches von Methan und Wasserstoff nach dem Winkler'schen Verfahren teilt K. V. Charitchkof[2]) seine Versuche mit. Er hat gefunden, dass die Verbrennung des Wasserstoffs schon bei 90° eine vollständige ist, dass sich aber immer eine gewisse Menge Kohlensäure bildet. Zur Trennung von Wasserstoff und Methan ist die Methode jedoch nur anwendbar, wenn die Menge des Methans diejenige des Wasserstoffs bedeutend überwiegt.

Auch der Palladiumasbest verliert allmählich seine katalytischen Eigenschaften.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 173.

2) Journal Soc. phys. chim. R. **34**, 719; durch Bull. de la Soc. chim. de Paris (3. Série) **30**, 927.

Als bestes Mittel, den Wasserstoff aus dem Gemenge zu absorbieren, empfiehlt der Verfasser Palladiummohr, welchen auch Hempel vorgeschlagen hat; ein Erhitzen auf 70° ist hierbei jedoch genügend.

Über die quantitative Bestimmung von Wasserstoff mittels Palladiumchlorids berichten E. D. Campbell und E. B. Hart[1]). Die Verfasser benutzten, nach einem Vorschlage von Phillips, eine nahezu neutrale und ungefähr 1%ige Lösung, die nach folgender Methode erhalten wurde:

5 *g* Palladiumdraht wurden in 30 *cc* Salzsäure und 1—2 *cc* Salpetersäure gelöst und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 5 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,2 und 25—30 *cc* Wasser aufgenommen, bis zur erfolgten Lösung erwärmt und dann auf 750 *cc* aufgefüllt.

Zur Absorption wurde eine Hempel'sche Pipette benutzt, die anstatt der gewöhnlichen Metallbänder, mittels Drahtes am Stativ befestigt wurde. Zum Gebrauch wird die Pipette mit der Lösung gefüllt (die Füllung reicht für 100 *cc* Wasserstoff) und das Gas, welches ausser Wasserstoff auch noch Stickstoff und Kohlenwasserstoffe (Paraffine), aber keine Olefine oder Kohlenoxyd enthalten darf, mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht. Nachdem die Absorption komplett geworden, wird der zurückbleibende Gasrest zurückgemessen, die Kohlenwasserstoffe können dann nach der Verbrennung bestimmt werden.

Das durch Reduktion ausgeschiedene Palladium kann in einfacher Weise gewogen werden. Die Beleganalysen lassen nichts zu wünschen übrig.

Um Explosionsgefahr in Bergwerken anzuzeigen, wird nach E. Bing[2]) von den zu beobachtenden Orten Luft in eine an Tag aufgestellte Vorrichtung gepumpt. Gleichzeitig leitet man in diese ein Kohlenwasserstoffgas in solcher Menge ein, dass bei reiner Grubenluft keine Explosion mittels einer vorhandenen Zündflamme erfolgt, die Entzündung erfolgt vielmehr dann, wenn die Grubenluft unreiner wird, in der Grube aber noch keine augenblickliche Gefahr vorliegt. Die Explosionswirkung wird benutzt um Warnsignale in Tätigkeit zu setzen.

---

1) American chemical Journal **18**, 294.

2) D. R. P. 108683; durch Chemiker-Zeitung **24**, 470.

Einen Apparat, der demselben Zweck dient wie der vorhergehende, beschreibt auch J. A. Pabst[1]). Ich verweise hinsichtlich desselben auf die Patentbeschreibung.

Eine Verbesserung seines dem gleichem Zweck dienenden Apparates[2]) beschreibt ferner J. Coquillion.[3]) Der Verfasser verbrennt in einem geschlossenen Zylinder mit Hilfe eines durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Platin- oder Palladiumdrahtes die in einem gemessenen Gasvolumen befindlichen Kohlenwasserstoffe, lässt die entwickelten Gase durch Kalilauge oder Natronlauge absorbieren und berechnet aus einem Drittel der Volumverminderung (2 Volumen H_2O, 1 Volum CO_2) die Menge an Methan etc.

Durch Verwendung von Alkalilauge anstatt Wasser, sowie durch Untereinteilung eines Kubikzentimeters in 25 gleiche Teile und durch den Umstand, dass man das Innere des Apparates durch Eintritt von Lauge schnell abkühlen kann, sollen die Messungen von nahezu absoluter Genauigkeit sein.

Einen auf dem Orsat'schen Prinzip beruhenden Apparat zu Schlagwetteranalysen beschreibt E. Hankus[4]). Der Apparat erlaubt neben der Bestimmung von CO_2, O, CO und CH_4 auch die Bestimmung von $C_n H_{2n}$ und H, was mit dem Orsat'schen Apparat und den Grisoumetern nicht möglich ist. Die Absorptionsröhren sind noch mit einem Wasserverschluss versehen. Die Verbrennung wird in einem Röhrchen mit Palladiumschwarz ausgeführt, die Verbrennung des Methans in einem besonderen Gefäss. Glasröhren besitzen die Absorptionsgefässe nicht, dagegen ist im oberen Teil eine Kapillare eingeschmolzen, die am Boden des Gefässes gegen eine ebene Glasfläche stösst, so dass eine Verteilung der einströmenden Gasblasen ermöglicht wird, die, ausserordentlich klein, in der Absorptionsflüssigkeit aufsteigen. Der Austritt der Gase geschieht durch ein anderes oben angeschmolzenes Röhrchen, welches mit der Kapillare und der Gasleitung zu den anderen Gefässen durch einen Dreiweghahn verbunden ist.

Im ersten Gefässe wird Kohlensäure durch Kalilauge, im zweiten werden die schweren Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ und die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe $C_n H_{2n-6}$ durch konzentrierte Schwefelsäure; Sauerstoff und

---

[1]) D. R. P. 109 114; durch Chemiker-Zeitung **24**, 470.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 329 und 330.
[3]) Comptes rendus **121**, 894.
[4]) Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **47**, 81; durch Chemiker-Zeitung **23**, 75.

Kohlenoxyd werden in üblicher Weise absorbiert, die Verbrennung von H und CH_4 wird genauer angegeben. Die Absorption soll mit den neuen Röhren schneller gehen wie im Orsat-Apparat.

Über Zusammensetzung und Analyse von Wassergas berichtet E. H. Earnshaw[1]). Der Verfasser schüttelt zuerst das Gemenge der Gase in einer Explosionspipette mit 1 Kubikzentimeter Alkohol um Benzol zu extrahieren, während Kohlensäure durch Kalilauge und schwere Kohlenwasserstoffe durch eine gesättigte Bromlösung, welche der Verwendung rauchender Schwefelsäure vorzuziehen ist, zu absorbieren sind. Zur Entfernung von Sauerstoff empfiehlt der Verfasser Phosphor und zur Entfernung von Kohlenoxyd frische Kupferchlorürlösung zu verwenden. Der Gasrest besteht nach den vorgenommenen Absorptionen aus noch 0,5 Prozent Kohlenoxyd, ferner aus Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Äthan, Propan etc. Sofern keine höheren Homologen als Äthan vorhanden sind, wird ein Teil des Gases mit Luft gemischt, über Quecksilber zur Explosion gebracht, die Kontraktion gemessen, Kohlensäure und Sauerstoff absorbiert und der Gesamtstickstoff gemessen, von welchem man selbstverständlich den durch Luft mit eingeführten, abzuziehen hat.

Eine zweite Menge des Gasgemisches, wird mit Luft gemischt und über Palladiumschwarz verbrannt, aus der gebildeten, durch Absorption zu bestimmenden Kohlensäure und der vor dieser gemessenen Kontraktion berechnet man Kohlenoxyd und Wasserstoff. Hat man bei beiden Verbrennungen gleiche Volumina genommen, so lässt sich aus der Differenz der Kontraktion bei der Explosion und der Verbrennung, weiter aus der Differenz der gebildeten Kohlensäure, der Gehalt an Methan und Äthan berechnen. Bezüglich der Bestimmung der höheren Kohlenwasserstoffe verweise ich auf das Original.

Zur quantitativen Bestimmung von Äthylen und Benzol neben einander haben E. Harbeck und G. Lunge[2]) ein Verfahren beschrieben, welches darauf beruht, beide Verbindungen in rauchender Schwefelsäure aufzufangen, wodurch der ganze Betrag des Gemenges bekannt wird, und eine andere Probe mit Wasserstoff zu mischen und bei 100° über Platinmohr zu leiten, wobei, wie De Wilde gezeigt hat, Wasserstoff an das Äthylen tritt. Kohlenoxyd verhindert die Reaktion, da dasselbe sowohl mit Platinmohr als auch mit Palladiummohr Verbindungen eingeht, welche die Kontaktmassen unwirksam machen.

[1]) Journal Franklin Instit. **146**, 161; durch Chemiker-Zeitung **23**, R. 254.

[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **16**, 26 und 50.

Eine praktische Methode zur Bestimmung des Äthylens in Gasgemischen, welche P. **Fritsche**[1]) ausgearbeitet hat, beruht auf der Addition von Schwefelsäure an den ungesättigten Kohlenwasserstoff und Spaltung der gebildeten Äthylschwefelsäure durch heisses Wasser in Alkohol und Schwefelsäure. Destilliert man nun den Alkohol über und bestimmt das absolute und das spezifische Gewicht des Destillates, so lässt sich mit Hilfe der **Mendelejeff**'schen Zahlen der Alkoholgehalt in demselben leicht bestimmen. Um Butylen zurückzuhalten, wird das zu untersuchende Gas durch kalte konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Propylen, das meistens nur in kleinen Mengen zugegen ist, wird bei der Methode allerdings mit bestimmt. Die Untersuchung von Gasen, welche sehr reich an Äthylen sind, bietet keine Schwierigkeiten. Man braucht das Gas nur, nachdem es von Ammoniak, Teer und Schwefelwasserstoff befreit ist, in ein beiderseits mit gut schliessenden Glashähnen versehenes Gasproberohr von 200—300 *cc* Inhalt zu bringen; man kühlt dann ab und füllt eine genügende Menge konzentrierte Schwefelsäure ein, worauf durch anhaltendes Schütteln die Addition bewirkt wird. Dass die Absorption beendet ist, erkennt man daran, dass beim vorsichtigen Öffnen des einen Hahnes keine Luft mehr in das Gefäss eindringt. Die Säure wird nunmehr abgelassen und das Gefäss ungefähr mit dem doppelten Gewicht Wasser ausgespült, worauf man etwa $^2/_3$ der Gesamtflüssigkeit unter Zusatz einer geringen Menge Soda destiliert. Die genauesten Zahlen erhält man, wenn man das Destillat so weit verdünnt, dass der Alkoholgehalt darin etwa 1—2 Prozent beträgt.

Bei Gasen, die nur wenig Äthylen enthalten, Leucht- oder Koksofengasen, ist die Bestimmung weniger einfach, weil man hier grosse Gasmengen verwenden muss und nicht zu viel Schwefelsäure benutzen kann, andererseits aber doch, um eine vollkommene und möglichst rasche Absorption zu bewirken, die Glaswände des Gefässes genügend benetzt sein müssen. Um diesen Übelständen zu begegnen, benutzt der Verfasser ein zylindrisches Gefäss mit auf beiden Enden befindlichen Hähnen. Dasselbe kommt, nachdem Gas und 10 *cc* Schwefelsäure eingefüllt worden sind, in ein Wasserbad horizontal zu liegen und wird durch einen Motor bewegt. Diese Bewegung braucht erst dann zu beginnen, wenn das Wasser auf 100° erhitzt ist und dauert dann zwei Stunden. Die Hähne des Glaszylinders liegen so weit ausserhalb des Bades, dass ein Undichtwerden derselben nicht zu befürchten ist.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 456.

Nach erfolgter Abkühlung des Gefässes entleert man die Säure in ein kleines Bechergläschen und spült noch zweimal mit je 10 *cc* Wasser nach. Das Spülwasser bringt man in ein anderes Gläschen, füllt nun die Säure in einen Destillierapparat, spült mit dem Waschwasser das vorher Säure enthaltende Gläschen nach und schliesslich beide mit noch 5 *cc* Wasser, worauf die Destillation beginnen kann. Man destilliert etwa 20—22 *cc* in ein kleines Zylinderchen, destilliert schliesslich unter Zusatz von wenig Soda noch einmal etwa $^2/_3$ des Destillats und nötigenfalls wiederholt man die Destillation auch noch ein drittes Mal.

Die durch Interpolation aus den Mendelejeff'schen Zahlen erhaltenen Werte sind nicht ganz zutreffend. Es müsste dazu eine direkte Bestimmung des spezifischen Gewichtes von alkoholischen Flüssigkeiten von etwa 0,3, 0,4, 0,5 bis 3 Prozent vorgenommen werden, doch genügen die Ergebnisse für die Praxis.

Für Leuchtgas oder Koksofengas verwendet Fritsche einen Rohrkörper von 500 *mm* Länge und einem Durchmesser von 110—120 *mm*. Das Erhitzen dauert dann 4 Stunden, verwendet man aber einen längeren Zylinder von geringerem Durchmesser, so geht die Absorption schneller vor sich. 20 *cc* konzentrierte Säure genügen, zum Auswaschen 40 *cc* Wasser. Die Menge Wasser genügt auch, bei dem nachfolgenden Destillieren eine Ätherbildung zu vermeiden.

Um die Bestimmung des spezifischen Gewichts, überhaupt das ausserordentlich penibele Arbeiten des Überspülens und Destillierens zu umgehen, hat der Verfasser versucht, die Äthylschwefelsäure in äthylschwefelsauren Baryt überzuführen, denselben bei Gegenwart einer kleinen aber gemessenen Menge Säure durch Erhitzen in freie Schwefelsäure und schwefelsauren Baryt zu zersetzen und die frei werdende Säure (Schwefelsäure) zu titrieren. Diese Bestimmungsweise ist jedoch gescheitert an dem Übelstand, dass der gebildete Alkohol nicht ganz in Form von Äthylschwefelsäure vorhanden ist; es scheint vielmehr freier Alkohol neben Äthylschwefelsäure zu entstehen.

Über die Explosionsgrenze von Mischungen der Luft mit Azetylen macht Frank Clowes[1]) Mitteilungen. Hiernach sind Verunreinigungen der Luft mit 3 Prozent bis 82 Prozent explosionsgefährlich. Der Verfasser benutzt zum Nachweis des Azetylens, wenn dessen Menge unter 3 Prozent beträgt, eine Normalwasserstofflampe[2]).

---

[1]) The Journal of the Society of chem. Ind. **15**, 418.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 336.

Zu den Ausführungen von Clowes bemerkt F. J. R. Carulla [1]), dass die grosse Explosionsgefahr beim Azetylen hauptsächlich durch das Vorhandensein kleiner Mengen von Phosphorwasserstoff (aus der Verwendung phosphorsäurehaltigen Kalkes stammend) bedingt wird, wie Vivian B. Lewes nachgewiesen hat.

Zur Ermittelung, ob Azetylen Phosphorwasserstoff enthält, empfehlen Walter Hempel und L. Kahl [2]) eine Lösung von 15,6 *g* Kupfervitriol, 100 Kubikzentimeter Wasser und 5 Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure (1 : 4). Die in einer Bürette gemessene Gasmenge wird in einer Pipette mit 3 Kubikzentimetern der Kupferlösung geschüttelt und der Rest des Gases zurückgemessen. Da auch von einer mit Azetylen vorher gesättigten Lösung unter dem Einfluss des Phosphorwasserstoffs neue Azetylenmengen aufgenommen werden, so ist die Bestimmung fehlerhaft, doch wurde empirisch gefunden, dass der Phosphorwasserstoff den vierten Teil des absorbierten Volumens beträgt.

Nach Vitali [3]) löst Azeton das Azetylen. Diese Tatsache benutzte der Verfasser, um das Gas bei Vergiftungsfällen im Blute nachzuweisen.

Zum Nachweis von Kohlenoxyd bedient sich A. Mermet [4]) einer mit Salpetersäure angesäuerten und mit Silbernitrat versetzten Lösung von Kaliumpermanganat. Wegen der überaus grossen Empfindlichkeit auch gegenüber anderen organischen Substanzen wird die Methode wenig zuverlässig sein.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds in der Luft bis zu 0,1 Prozent bedient sich Habermann [5]) einer ammoniakalischen Silberlösung.

Die Absorption des Stickoxyds aus Gasgemengen bewirkt E. Divers [6]) durch eine konzentrierte Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit, welcher man zweckmässig etwas Alkalihydroxyd zufügt. Die Absorption vollzieht sich leicht unter Bildung von Hyponitrososulfat ($Na_2N_2O_2SO_3$). Das zu verwendende Sulfit braucht nicht rein zu sein und kann sowohl Sulfate wie Karbonate enthalten. Enthält ein Gasgemenge Kohlendioxyd oder irgend ein anderes saures Gas, so entfernt man dieselben vor ihrer Behandlung mit Sulfit durch Ätzalkalien.

---

1) The Journal of the Society of chem. Ind. **15**, 418.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 53.
3) Boll. chim. farm. **37**, 449; durch Chemiker-Zeitung **22**, 247.
4) Comptes rendus **124**, 499.
5) Pharm. Centralhalle **37**, 844.
6) Journal of the chemical Society **75**, 82.

Die Verwendung des Sulfits hat Divers vorgeschlagen, um den Gebrauch von Eisenoxydulsalzen zu umgehen, weil das im Eisensalz gelöste, beziehungsweise schwach gebundene Stickoxyd eine Tension ausübt, die Fehler bei der Gasmessung einschliesst.

Einen Apparat zur Bestimmung der schwefligen Säure im Schwefligsäuregas hat A. Kreidl[1]) beschrieben. Das Gas wird in einen Kolben mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung geleitet. Die Jodlösung ist mit Stärkelösung versetzt. Das nicht absorbierte Gas wird aus dem Kolben in eine mit Wasser gefüllte Flasche geleitet und verdrängt ein gleiches Volumen Wasser, das in eine tiefer stehende Bürette läuft und darin gemessen wird. Das Einleiten des Gases wird unter Umschütteln des Kolbens fortgesetzt bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwindet.

Zur Bestimmung gasförmiger Schwefelverbindungen, wie Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Karbonylsulfid, empfiehlt E. J. Russell[2]) die Explosion mit Sauerstoff, durch Absorption lasse sich nur das Schwefeldioxyd bestimmen. Bei der Explosion wird Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd gebildet, ersteres wird direkt bestimmt, letzteres aus der Kontraktion nach der Explosion. Schwefeldioxyd wird zweckmässig durch frisch gewaschenes, nicht zu trockenes Bleisuperoxyd absorbiert. Das Superoxyd liefert nur wenig Schwefeltrioxyd aus dem Gemisch durch Oberflächenwirkung.

Für Fälle, in denen es sich um die Bestimmung eines in nur geringer Menge vorhandenen Gases in einem Gemisch mehrerer Gase handelt, haben P. Behrend und H. Kast[3]) die von Bunte[4]) vorgeschlagene Titriermethode für Schwefelwasserstoff und Ozon genauer geprüft und damit gute Resultate erzielt, welche von der gewichtsanalytischen Methode im Mittel um 0,04 % differierten. Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurden 100 *cc* Gas in der Bunte'schen Bürette abgemessen und tropfenweise mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalte versetzt bis Gelbfärbung eintrat. Um die Reaktion deutlicher zu machen, kann man vor Zusatz der Jodlösung dem Inhalt der Bürette einige Tropfen einer mit kohlensaurem Natron versetzten Lösung von Stärkekleister zufügen. Für praktische Zwecke empfehlen die Verfasser 1,134 *g* Jod

[1]) Österr. Chemiker-Zeitung **3**, 544.

[2]) Proceedings Chem. Soc. **16**, 41; durch Chem. Centralblatt **71**, [N. F. 4. Jahrg.] I, 889.

[3]) Dingler's polyt. Journ. **270**, 423.

[4]) Journal f. Gasbeleuchtung **31**, 899 und Dingler's polyt. Journ. **269**, 232.

in einem Liter Wasser zu lösen; es entspricht dann 1 *cc* derselben 0,1 *cc* Schwefelwasserstoff.

Zur Bestimmung des Ozons, welches mittels Ozonisationsröhre dargestellt wurde, saugte man das Gasgemisch durch Ablassen von Wasser aus der Bunte'schen Bürette in die letztere und fügte etwa 7 *cc* einer Lösung von Jodkalium (17 *g* KJ in 100 *cc*) hinzu, dann sehr verdünnte Schwefelsäure bis zum Teilstrich 10 und schüttelte kräftig um. Das ausgeschiedene Jod wurde in gewöhnlicher Weise mit unterschwefligsaurem Natron zurücktitriert.

Über eine Abänderung der Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung des Kohlendioxyds in der Luft berichten Symons und Stephans[1]). Die Gefässe zur Entnahme von Luftproben werden durch Einblasen von kohlensäurefreiem Wasserdampf entlüftet und gut verschlossen aufbewahrt. Die so vorbereiteten Flaschen können an beliebige Orte mitgenommen werden und man braucht sie dann nur zu öffnen, um eine dem Inhalt der Flasche entsprechende Menge Luft einsaugen zu lassen. Das vom Wasserdampf herrührende Wasser muss berücksichtigt werden.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds geschieht in dem Gefässe durch Einführung einer Lösung, welche $NaOH$ und $BaCl_2$ enthält. Nach erfolgter Absorption wird aus einer Bürette, die luftdicht mit dem Gefäss verbunden ist, unter Benutzung von Phenolphtaleïn mit Essigsäure zurücktitriert.

J. Walker[2]) beschreibt ebenfalls eine Abänderung des Pettenkofer'schen Verfahrens. Zu der in einer Flasche befindlichen Luft lässt der Verfasser eine gemessene Menge Barythydratlösung einfliessen, schüttelt und saugt die Lösung dann durch ein Asbestfilterrohr in eine evakuierte Flasche, die 10 *cc* einer titrierten Salzsäure enthält. Die Ausführung der Filtration muss unter Ausschluss der Luft geschehen. Zu diesem Zwecke wird die Flasche in umgekehrter Lage über das Asbestfilter gebracht und mit diesem so verbunden, dass man nach dem Evakuieren der Saugflasche nebst Filterrohr einen die Verbindung unterbrechenden Quetschhahn zu öffnen hat, um das Filtrieren zu bewerkstelligen. Die Flasche muss nach aussen verschlossen sein. Nach Entleeren derselben wird sie wiederholt mit neutralisiertem destilliertem

---

[1]) Journal of the chemical Society **69**, 869.

[2]) Journal of the chemical Society **77**, 1110.

Wasser ausgespült, worauf das Filtrat, am besten in einer Porzellanschale, mit Barythydrat und Phenolphtaleïn titriert wird.

Beiträge zur Bestimmung des Kohlendioxyds der Atmosphäre bringen A. Leth und R. F. Blake[1]), Nach den Verfassern schliesst die Pettenkofer'sche Methode verschiedene Fehlerquellen ein. Das in Glasgefässen aufbewahrte Baryumhydroxyd greift das Glas an, nimmt Alkali und Kieselsäure auf und beeinträchtigt dadurch die Genauigkeit der Titration. Ferner lässt sich das zu verwendende Wasser nicht vollkommen von Kohlensäure befreien, der grösste Fehler soll aber gemacht werden beim Durchsaugen der Luft durch die Lösung des Baryumhydroxyds. Derselbe soll ungefähr 30 Prozent betragen.

Um die angeführten Fehlerquellen auszuschliessen, benutzen die Verfasser eine Flasche, die innen mit einer Paraffinschicht überzogen ist und zur Aufbewahrung der Normal-Barytlösung dient. Sie steht mit einer Pipette von 50 *cc* Fassungsraum, die gleichfalls innen mit einer Paraffinschicht überzogen ist, in Verbindung und ist gegen eine Absorption aus der Luft in üblicher Weise mit einem Schutzrohr versehen.

Die zu untersuchende Luft wird mittels Pumpe in einen paraffinierten Zylinder eingesaugt, jedoch mit der Vorsicht, dass die Luft des Zylinders vorher verdrängt ist. Der Hals des Zylinders ist mit einem Stopfen und zwei Glasröhren verschlossen, von denen die eine nun mit einem Schutzrohr versehen wird, während man durch die andere 50 *cc* Barytlösung einfliessen lässt. Der Zylinder wird nach aussen wieder abgeschlossen und öfter gerollt. Nach erfolgter Absorption soll der Zylinder umgekehrt in ein Stativ gespannt werden. Die Flüssigkeit wird in ein ausgepumptes Kölbchen übergeführt, der Zylinder mit neutralisiertem Wasser nachgespült und die Titration mit Oxalsäure unter Benutzung von Phenolphtaleïn bewerkstelligt. Die Oxalsäure, welche von den Verfassern benutzt wird, entspricht pro Kubikzentimeter 0,1 *cc* Kohlendioxyd von Null Grad und 760 Millimeter Druck.

Die eben beschriebene Methode ist auf etwa ein Prozent genau. Zur Beantwortung theoretischer Fragen müsste die Genauigkeit eine grössere sein, weshalb die Verfasser ein zweites Verfahren[1]) ausgearbeitet haben. Dasselbe besteht darin, die Kohlensäure mittels verdünnter Kali-

---

[1]) Proc. Roy. Dubl. Soc. **9**, 107; durch The Journal of the chemical Society 78. 622.

[2]) Chem. News **82**, 149.

lauge zu absorbieren, im Vakuum durch Säuren wieder frei zu machen und in einem geeigneten Apparat zu messen.

Zur raschen Bestimmung der Kohlensäure in diversen Gasen benutzen Léo Vignon und Louis Meunier[1]) ein titrimetrisches Verfahren, das darin besteht das in einem geschlossenen Gefässe enthaltene Gas aus einer mit dem Apparat verbundenen Bürette so lange mit einer Ätzkalklösung zu versetzen, bis Rotfärbung der vorher in den Apparat zu bringenden Phenolphtaleïnlösung eintritt.

Der geeichte Apparat hat die Form einer zweifach tubulierten Woulfe'schen Flasche, deren Tubulaturen geschliffen sind und zum Einsetzen einer Hahnbürette und eines mit Hahn versehenen Gaseinleitungsrohres dienen. Bevor man das Gas einleitet, welches eventuell durch Waschen mit einer Bleiazetatlösung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu befreien ist, gibt man 40 *cc* Alkohol von 93 Volumprozent in das Gefäss. Dem Alkohol setzt man einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu, ausserdem muss der Alkohol von Kohlensäure befreit sein.

Nachdem das Gas bei gemessener Temperatur und gemessenem Druck eingeleitet ist, wird die Zuleitung abgestellt, das Gefäss zweckmässig abgekühlt und aus der aufgesetzten Bürette Kalklösung zugefügt. Der Alkohol beschleunigt die Bildung des Karbonats, trotzdem geht die Bildung der letzten Anteile nur langsam vor sich, und die ganze Dauer des Versuchs beträgt 20 bis 25 Minuten.

Die Kalklösung enthält 1,8 *g* Kalkhydrat, 1 *cc* derselben entspricht somit 0,544 *cc* CO_2 bei 0^0 und Normaldruck.

Zur Untersuchung der Essengase auf Kohlensäure beschreibt Arndt[2]) einen Apparat, der als Absorptionsökonometer bezeichnet wird. Der wesentlichste Teil des Apparates ist das Gasgefäss. Dasselbe besteht aus zwei über einander angebrachten zylindrischen Teilen, von denen der obere etwas weiter ist, so dass sich zwischen beiden ein Absatz befindet. Der untere Teil ist mit Kalilauge gefüllt.

In diesen taucht ein poröser zylindrischer Körper ein, der oben mit einer breiten Platte auf dem Absatz zwischen beiden Zylindern aufliegt und diese hermetisch von einander abschliesst. Er kann mittels

[1]) Bull. de la soc. chim. de Par's (3. Série) **23**, 286.

[2]) Zeitschrift d. Dampfkesselunters. und Versicherungsgesellsch. A. G. **25**, 39; durch Chem. Centralblatt **71**. Jahrg. (5. F., 4. Jahrg.) II, 140.



einer die Decke des Glasgefässes in einer Stopfbüchse durchsetzenden Spindel in den oberen Raum in die Höhe gezogen werden. Durch zwei mit einem Dreiweghahn verbundene Stutzen füllt man zunächst den oberen von der Kalilauge abgeschlossenen Teil des Gasgefässes, mittels einer Kautschukpumpe, mit Gas unter Atmosphärendruck, hebt den Absorptionskörper in die Höhe, lässt die Kohlensäure absorbieren, was sehr rasch geht, senkt ihn wieder und misst nun die der Kohlensäure entsprechende Volumverminderung aus der Druckabnahme mit Hilfe einer Niveauvorrichtung.

Zur Kontrolle von Feuerungsanlagen hat Krell[1]) einen Apparat konstruiert, der eine fortlaufende Bestimmung der Kohlensäure in den Rauchgasen ermöglicht. Es ist eine U-förmige Glasröhre, durch deren einen Schenkel mittels eines Wasser- oder Dampfstrahlinjektors die Verbrennungsgase, durch deren anderen Schenkel Luft mit gleicher Geschwindigkeit durchgesaugt wird. Ein sehr empfindliches Manometer, welches mit den Röhren verbunden ist, misst den Druckunterschied beider Gase. Derselbe ist in Prozenten Kohlensäure auf einer Skala angegeben und wird direkt abgelesen.

Der Krell'sche Apparat wird auch von J. Pfeiffer[2]) empfohlen. Dieser empfiehlt ferner zur Temperaturkontrolle die Anbringung eines besonderen Thermometers in den Rauchgaskanälen. Der Quecksilberfaden dies Thermometers drückt beim Steigen auf eine elastische Spirale. Die Ausdehnung der Spirale wird auf einen Zeiger übertragen, der auf einem Ziffernblatt spielt. Die Temperaturschwankungen werden durch ein Registrierwerk aufgezeichnet.

Zur schnellen Untersuchung von Rauchgasen auf Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd, gibt P. Fuchs[3]) einen Apparat an, welcher die Übelstände des Orsat'schen Apparates, beziehungsweise der Fischer'schen Modifikation, wie grosse Zerbrechlichkeit des Kapillar-Hahnrohres und die Umständlichkeit der immer wiederkehrenden Einstellung der Absorptionsflüssigkeit vermeidet. Für die Letztere dienen zwei zylindrische Glasgefässe von etwa 110 *cc* Inhalt; beide sind durch ein Rohr mit einander verbunden. Der untere Glas-

---

[1]) Zeitschrift d. Dampfkesselunters. und Versicherungsgesellsch. A. G. **25**, 39; durch Chem. Centralblatt **71**. Jahrg. (5. F., 4. Jahrg.) II, 142.

[2]) Vortrag im ungar. naturwissenschaftl. Verein zu Budapest; durch Chemiker-Zeitung **24**, 228.

[3]) Chem. Ind. **22**, 382; durch Repert d. Chemiker-Zeitung **23**, 312.

körper ist durch einen Hahn verschliessbar, der obere wird durch einen im ausgeblasenen Hals befindlichen Stopfen mit Scheibler'scher Gummibirne verschlossen. Der Nullpunkt der Absorptionsflüssigkeit ist durch den Hahn gegeben und hält sich nach Einstellung der Flüssigkeit lange konstant. Die Absorption vollzieht sich nach Öffnen des Hahnes. Die mit einem Dreiweghahn versehene Messbürette, ist mit einem Mantel umgeben, der eventuell nach Füllen mit Wasser zur Konstanthaltung der Temperatur dienen kann; nach Fuchs soll jedoch eine Luftumhüllung allein schon ausreichen.

Über einen Apparat zur Erzielung synchronischer Gasströme, der in Verbindung mit einem Uhrwerk auch als Gaszähler dienen kann, berichten F. Marboutin und A. Pécone[1]). Das Wesentliche an dem Apparat ist ein zweiarmiges ⊔-förmiges Rohr, dessen vertikale Arme mit je einer Kugel versehen und zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt sind. Dieses Rohr ist auf einem Gestell montiert und kann durch einen Motor — die Verfasser verwenden eine Wasserturbine — in eine schwingende Bewegung gebracht werden, so dass die Kugeln sich füllen und leeren und eine Art Pumpe bilden, die — in Verbindung mit je zwei Ventilen — einen intermittierenden Luftstrom liefern, dessen Einzelstösse in ihrer Aufeinanderfolge von der Zahl der Schwingungen, respektive von dem benutzten Wasserstrom abhängig sind. Ist der letztere reguliert, so kann man den Apparat ohne Aufsicht arbeiten lassen und kann ihn auch in der Nacht verwenden, was den Vorteil hat, dass man die Tagesresultate, zum Beispiel bei Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, mit denjenigen, welche man in der Nacht erhält, vergleichen kann.

Zum Auffangen der in Konservebüchsen enthaltenen Gase bedient sich Ch. A. Doremus[2]) einer praktischen Vorrichtung. Dieselbe besteht aus einem metallenen Stativ mit einer oberen griffförmigen Biegung, deren Ende plattenförmig erweitert ist und eine senkrechte Bohrung besitzt. Durch diese ist eine hohle Stahlnadel gesteckt, welche mittelst Gummischlauchs mit einer zweimal rechtwinklig gebogenen Kapillare verbunden ist, die ihrerseits am anderen Ende mit dem oberen Ende einer Gasbürette in Verbindung steht. Die Bürette ist an ihren Verjüngungen mit je einem Hahn versehen und kann aus

---

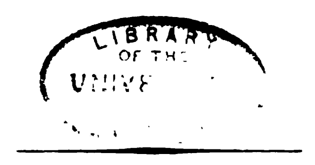
[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris 3. Sér. **19**, 819.
[2]) The Journ. of de American chemical Society **19**, 733.

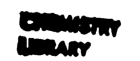
einem mit dem unteren Ende verbundenen Quecksilbergefäss gefüllt werden.

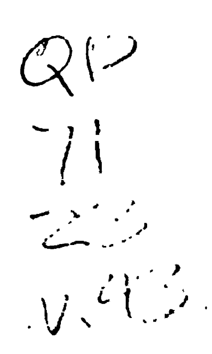
Die Stahlnadel geht ausser durch das griffförmige Stück des Stativs noch durch einen Gummistopfen, unter den man die Konservebüchse bringt, die durch die Schraube eines am Stativ befindlichen unteren Armes festgehalten wird. Die Schraube ist in vertikaler Richtung befestigt, eine kleine Drehung derselben genügt, den Deckel der Büchse derartig gegen die Nadel zu pressen, dass derselbe durch diese durchbohrt wird und die Gase nach der Bürette strömen können.

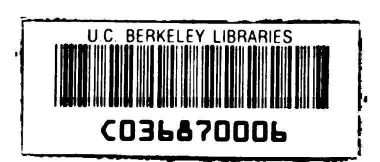
Die Kapillare, welche die Verbindung zwischen Stahlnadel und Bürette herstellt, soll mit Wasser gefüllt sein.

Die Vorteile des Apparates bestehen darin, dass das Auffangen eine einfache und handliche Operation ist, und dass die Gase nicht, wie dies bei anderen Vorrichtungen der Fall ist, mit so viel Wasser in Berührung kommen, dass erhebliche Mengen darin gelöst werden können.




CHEMISTRY
LIBRARY




U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036870006

